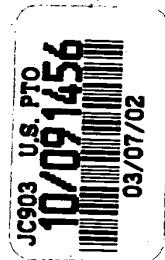


日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 3月 8日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-065692

[ST.10/C]:

[JP2001-065692]

出 願 人

Applicant(s):

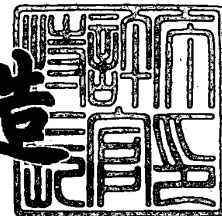
富士写真フイルム株式会社



2002年 2月 1日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3003512

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-01195

【提出日】 平成13年 3月 8日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 5/26

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 南 一守

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 神保 良弘

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100079049

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 中島 淳

 【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

 【識別番号】 100084995

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 加藤 和詳

 【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

 【識別番号】 100085279

 【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

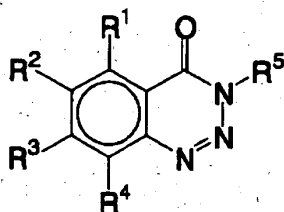
【発明の名称】 感熱記録材料

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、感熱記録層を有する感熱記録材料であって、前記感熱記録層は、下記一般式（1）で表される化合物と、下記一般式（2）で表される化合物と、下記一般式（3）で表される化合物と、を含有することを特徴とする感熱記録材料。

【化1】

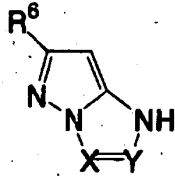
一般式（1）



（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、 $-OR^{51}$ 、 $-SR^{51}$ 、 $-COOR^{51}$ 、 $-CONR^{51}R^{52}$ 、 $-SO_2R^{51}$ 、 $-SO_2NR^{51}R^{52}$ 、 $-COR^{51}$ 、 $-NR^{51}R^{52}$ 、ニトロ基およびシアノ基からなる群から選ばれるいずれかの基を表す。 R^{51} および R^{52} は各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基およびアシル基からなる群から選ばれるいずれかの基を表す。 R^5 は、水素原子、アルキル基、アリール基、 $-COOR^{53}$ 、 $-CONR^{53}R^{54}$ 、 $-SO_2R^{53}$ 、 $-SO_2NR^{53}R^{54}$ 、 $-COR^{53}$ 、からなる群から選ばれるいずれかの基を表し、 R^{53} および R^{54} は各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基およびアシル基からなる群から選ばれるいずれかの基を表す。

【化 2】

一般式 (2)



(式中 R^6 は、アルキル基、アリール基を表し、X および Y のいずれか一方は C- R^7 を表し他方は N を表す。 R^7 は、アルキル基、アリール基を表す。)

【化 3】

一般式 (3)



(式中 R は、1～3 価のアニオンを表し、M は 1～3 価の金属イオンを表す。n および m はそれぞれ 1～3 の整数を表す。)

【請求項 2】 前記一般式 (1)～(3) で表される化合物のうち少なくともいずれか 1 つがマイクロカプセルに内包されていることを特徴とする請求項 1 に記載の感熱記録材料。

【請求項 3】 前記一般式 (3) において、M が、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} および Al^{3+} のいずれかであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はジアゾ化合物とカプラー化合物との反応によって発色する感熱記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

ジアソニウム塩化合物は非常に化学的活性の高い化合物であり、フェノール誘導体や活性メチレン基を有する、所謂カップリング成分と呼ばれる化合物と反応して容易にアゾ染料を形成すると共に、感光性をも有し、光照射によって分解し、その活性を失う。このため、ジアソニウム塩化合物は、ジアソコピーに代表される光記録材料として古くから利用されている（日本写真学会編「写真工学の基礎—非銀塩写真編—」コロナ社（1982）P89～P117、P182～P201参照）。

【0003】

更に、光によって分解し活性を失う性質を利用して、最近では画像の定着が要求される記録材料にもジアソニウム塩化合物が応用され、代表的なものとして、ジアソニウム塩化合物とカップリング成分とを含む記録層を設けた記録材料を画像信号に従って加熱して反応させて画像を形成させた後、光照射して画像を定着する、所謂光定着型感熱記録材料が提案されている（佐藤弘次ら 画像電子学会誌 第11巻 第4号（1982）P290-296など）。

【0004】

しかしながら、ジアソニウム塩化合物を発色成分として用いたこれらの記録材料は、ジアソニウム塩化合物の化学的活性が非常に高く、暗所であってもジアソニウム塩化合物が徐々に熱分解してその反応性を失うので、記録材料としてのシェルフライフが短いという欠点があった。また、非画像部である地肌部では光定着時に残留ジアソニウム塩化合物が分解し、その着色した分解物（ステイン）の生成によって非画像部が着色してしまう欠点もあった。更に、定着後の完成した画像でも、非画像部は耐光性が弱く、太陽光や蛍光灯下に長時間放置しておくと着色が増大してしまう欠点もあった。

【0005】

このようなジアソニウム塩化合物の不安定さを改善する手段としては様々な方法が提案されているが、最も有効な手段の一つとして、ジアソニウム塩化合物をマイクロカプセル中に内包させる方法がある。このようにジアソニウム塩化合物をマイクロカプセル化することによって、ジアソニウム塩化合物は水や塩基といった分解を促進させるものから隔離されるので、その分解は著しく抑制され、こ

れを用いた記録材料のシェルフライフも飛躍的に向上する（宇佐美智正ら 電子写真学会誌 第26巻 第2号（1987）P115～125）。

【0006】

ジアソニウム塩化合物をマイクロカプセル中に内包させる一般的な方法は、疎水性溶媒にジアソニウム塩化合物を溶解させ（油相）、これを水溶性高分子を溶解した水溶液中（水相）に加えてホモジナイザー等で乳化分散すると共に、マイクロカプセルの壁材となるモノマーあるいはプレポリマーを油相側または水相側の何れかあるいは両方に添加しておくことにより、油相と水相との界面で重合反応を生じさせ、あるいは、ポリマーを析出させることにより高分子化合物の壁を形成させ、マイクロカプセルとする方法である。これらの方法は、例えば近藤朝士著、「マイクロカプセル」日刊工業新聞社（1970年発行）、近藤 保ら著、「マイクロカプセル」三共出版（1977年発行）などに詳しい。

【0007】

形成されるマイクロカプセル壁としては、架橋ゼラチン、アルギン酸塩、セルロース類、ウレア樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、ナイロン樹脂など様々なものが使用可能である。

【0008】

ウレア樹脂やウレタン樹脂のようにガラス転移温度を有し、そのガラス転移温度が室温よりやや高い壁を有するマイクロカプセルの場合には、室温におけるカプセル壁は物質非透過性を示す一方、ガラス転移温度以上では物質透過性を示すため、熱応答性マイクロカプセルと呼ばれ、感熱記録材料に有用である。

【0009】

即ち、支持体上に、ジアソニウム塩化合物を含有した熱応答性マイクロカプセルとカップリング成分とを主発色成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録材料により、ジアソニウム塩化合物を長期間安定に保持させることができると共に、加熱により容易に発色画像を形成させることができる上、光照射することにより画像を定着処理することも可能となる。

【0010】

上述したようにジアソニウム塩化合物のマイクロカプセル化により、感熱記録

材料としての安定性を飛躍的に向上させることが可能である。

【0011】

しかしながら、ジアゾニウム塩化合物をマイクロカプセル化して用いても、ジアゾニウム塩化合物に起因する不安定さを十分に抑制することができず、感熱記録材料の十分な長期保存性を得るまでに至っていない。即ち、照射光に対してジアゾニウム塩化合物が光分解反応を起こし、そのジアゾ基が分解することから光分解ステインが生じ、同時に増加する着色ステインにより光定着後の非画像部の白色度の低下や発色部とのコントラストの低下を生ずるのである。

【0012】

また、この反応は均一な反応ではなく、周囲の環境等により様々な分解生成物を生じることが知られており、数十種以上にもおよぶその生成物中に、光分解ステインと呼ばれる、特に可視領域に吸収を有する生成物を生ずる。ここで、このステインが著しいと、光定着後の非記録部の白色度が低くなり、発色画像とのコントラストが低下することから記録材料の商品価値を著しく損なう。しかしながら、ジアゾニウム塩化合物の光分解反応は複雑であり、その生成物を特定することが難しく、光分解ステインの抑制は困難とされてきた。

【0013】

従って、近年では光分解ステインに起因する長期安定性の向上について、盛んに研究が行われている。例えば、特開平8-324129号では、光定着型ジアゾニウム塩化合物を含有するマイクロカプセルに特定の疎水性オイルを用いることにより、保存性に優れ、光定着後の地肌部の白色度が高く、かつ画像形成後に長時間光に曝されたときでも白色性、画像保存性に優る光定着型感熱記録材料が提案された。

【0014】

また、特願平9-237233では、ジアゾニウム塩化合物自身の安定性向上を目的とした新規なジアゾニウム塩化合物を用いた非定着型の感熱記録材料が提案されている。即ち、ジアゾニウム塩化合物の最大光吸収波長を350nm近傍より短波長域に有し、よって350nm付近より長波長域では安定なジアゾニウム塩化合物を用い、このジアゾニウム塩化合物を含有するマイクロカプセルを用

いた感熱記録材料により、一般に蛍光灯等に代表される波長が350nm付近より長波長な光源下における記録後の非画像部の白色度の維持、および画像部の消色性に関する改善が提案されている。

【0015】

しかし、その保存条件によっては、生保存性や非定着型にした場合の画像記録後の地肌部のステイン防止や画像保存性等に関しては、未だ十分とは言えなかった。

【0016】

さらに、特願平11-322194号において、非定着性のジアゾニウム塩化合物を用いることにより、発色性が良好であるとともに、画像形成後の耐光性に優れた感熱記録材料が提案されたが、この非定着性のジアゾニウム塩化合物を用いた場合であっても、さらに曝光した際の画像保存性等の点において十分に要求を満たすものはなく改善の余地が残されていた。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記問題点に鑑みなされたもので、その目的は、画像保存性に優れた感熱記録材料を提供することにある。

【0018】

【課題を解決するための手段】

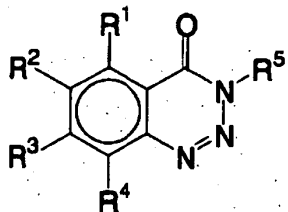
上記目的は、下記的手段によって達成される。

<1> 支持体上に、感熱記録層を有する感熱記録材料であって、前記感熱記録層は、下記一般式(1)で表される化合物と、下記一般式(2)で表される化合物と、下記一般式(3)で表される化合物と、を含有することを特徴とする感熱記録材料である。

【0019】

【化 4】

一般式 (1)

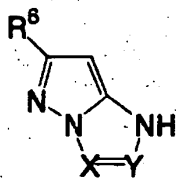


(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、 $-OR^{51}$ 、 $-SR^{51}$ 、 $-COOR^{51}$ 、 $-CONR^{51}R^{52}$ 、 $-SO_2R^{51}$ 、 $-SO_2NR^{51}R^{52}$ 、 $-COR^{51}$ 、 $-NR^{51}R^{52}$ 、ニトロ基およびシアノ基からなる群から選ばれるいずれかの基を表す。 R^{51} および R^{52} は各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基およびアシル基からなる群から選ばれるいずれかの基を表す。 R^5 は、水素原子、アルキル基、アリール基、 $-COOR^{53}$ 、 $-CONR^{53}R^{54}$ 、 $-SO_2R^{53}$ 、 $-SO_2NR^{53}R^{54}$ 、 $-COR^{53}$ からなる群から選ばれるいずれかの基を表し、 R^{53} および R^{54} は各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基およびアシル基からなる群から選ばれるいずれかの基を表す。

【0020】

【化 5】

一般式 (2)



(式中 R^6 は、アルキル基、アリール基を表し、XおよびYのいずれか一方はC、 $-R^7$ を表し他方はNを表す。 R^7 は、アルキル基、アリール基を表す。)

【0021】

【化6】

一般式(3)



(式中Rは、1～3価のアニオンを表し、Mは1～3価の金属イオンを表す。nおよびmはそれぞれ1～3の整数を表す。)

【0022】

<2> 前記一般式(1)～(3)で表される化合物のうち少なくともいずれか1つがマイクロカプセルに内包されていることを特徴とする<1>の感熱記録材料である。

【0023】

<3> 前記一般式(3)において、Mが、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} および Al^{3+} のいずれかであることを特徴とする<1>または<2>の感熱記録材料である。

【0024】

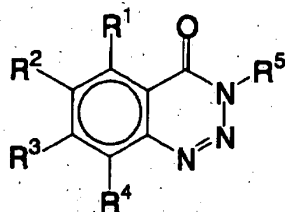
【発明の実施の形態】

以下に本発明について詳細に説明する。本発明の感熱記録材料は、支持体上に感熱記録層を設けた感熱記録材料であって、該感熱記録層が、下記一般式(1)で表される化合物と下記一般式(2)で表される化合物と下記一般式(3)で表される化合物とを含有することを特徴とする。本発明の感熱記録材料は、特定の非定着型ジアゾ化合物およびカプラー化合物を用いるため十分高い発色濃度が得られ、かつその非定着性に基づき、耐光性に優れ、地肌カブリがなく、画像保存性に優れている。さらに、本発明の感熱記録材料は一般式(3)で表される化合物を含有することで、画像の耐光性をさらに向上させることができる。

【0025】

【化7】

一般式(1)



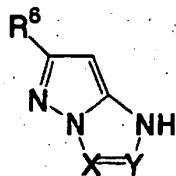
【0026】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、 $-OR^{51}$ 、 $-SR^{51}$ 、 $-COOR^{51}$ 、 $-CONR^{51}R^{52}$ 、 $-SO_2R^{51}$ 、 $-SO_2NR^{51}R^{52}$ 、 $-COR^{51}$ 、 $-NR^{51}R^{52}$ 、ニトロ基およびシアノ基からなる群から選ばれるいずれかの基を表す。 R^{51} および R^{52} は各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基およびアシル基からなる群から選ばれるいずれかの基を表す。 R^5 は、水素原子、アルキル基、アリール基、 $-COOR^{53}$ 、 $-CONR^{53}R^{54}$ 、 $-SO_2R^{53}$ 、 $-SO_2NR^{53}R^{54}$ 、 $-COR^{53}$ 、からなる群から選ばれるいずれかの基を表し、 R^{53} および R^{54} は各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基およびアシル基からなる群から選ばれるいずれかの基を表す。

【0027】

【化8】

一般式(2)



【0028】

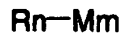
(式中 R^6 は、アルキル基、アリール基を表し、XおよびYのいずれか一方はC

—R⁷を表し他方はNを表す。R⁷は、アルキル基、アリール基を表す。)

【0029】

【化9】

一般式(3)



【0030】

(式中Rは、1～3価のアニオンを表し、Mは1～3価の金属イオンを表す。nおよびmはそれぞれ1～3の整数を表す。)

【0031】

まず、上記一般式(1)で表される化合物について説明する。上記一般式(1)で表される化合物は、後述する一般式(2)で表される化合物と反応してアゾ染料を形成するジアゾ化合物である。

上記一般式(1)中、R¹、R²、R³、およびR⁴は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、—OR⁵¹、—SR⁵¹、—COOR⁵¹、—CONR⁵¹R⁵²、—SO₂R⁵¹、—SO₂NR⁵¹R⁵²、—COR⁵¹、—NR⁵¹R⁵²、ニトロ基、およびシアノ基からなる群より選ばれるいずれかの基を表す。

【0032】

R¹～R⁴で表されるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、およびヨウ素が好ましく、中でも、フッ素および塩素が好ましい。

【0033】

R¹～R⁴がアルキル基を表す場合、無置換のアルキル基および置換基を有するアルキル基が含まれ、アルキル基は直鎖状でも分岐状でもよく、不飽和結合を有していてもよい。R¹～R⁴が表すアルキル基としては、炭素原子数が1～20のアルキル基が好ましく、炭素原子数1～10のアルキル基がより好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、3, 5, 5-トリメチルヘキシル基、ドデシル基、2-クロロエチル基、2-メタ

ンスルホニルエチル基、2-メトキシエチル基、2-ベンゾイルオキシエチル基、N,N-ジブチルカルバモイルメチル基、2-エトキシカルボニルエチル基、ブトキシカルボニルメチル基、2-イソプロピルオキシエチル基、2-(2,5-ジ-*t*-アミルフェノキシ)エチル基、2-フェノキシエチル基、1-(4-メトキシフェノキシ)-2-プロピル基、1-(2,5-ジ-*t*-アミルフェノキシ)-2-プロピル基、ベンジル基、 α -メチルベンジル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル等が好ましい。

【0034】

$R^1 \sim R^4$ がアリール基を表す場合、無置換のアリール基および置換基を有するアリール基が含まれる。 $R^1 \sim R^4$ が表すアリール基としては、炭素原子数が6～30のアリール基が好ましい。具体的には、フェニル基、4-メチルフェニル基、2-クロロフェニル基等が好ましい。

【0035】

$R^1 \sim R^4$ が $-OR^{51}$ 、 $-SR^{51}$ 、 $-COOR^{51}$ 、 $-CONR^{51}R^{52}$ 、 $-SO_2R^{51}$ 、 $-SO_2NR^{51}R^{52}$ 、 $-COR^{51}$ 、または $-NR^{51}R^{52}$ を表す場合、 R^{51} および R^{52} は各々独立して、水素原子、アルキル基、アリール基、およびアシル基からなる群より選ばれるいずれかの基を表す。

【0036】

R^{51} および R^{52} が表すアルキル基には、無置換のアルキル基および置換基を有するアルキル基が含まれる。 R^{51} および R^{52} が表すアルキル基としては、炭素原子数が1～30のアルキル基が好ましく、炭素原子数1～10のアルキル基がより好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、*i*-プロピル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基等が好ましい。

【0037】

R^{51} および R^{52} が表すアリール基には、無置換のアリール基および置換基を有するアリール基が含まれる。 R^{51} および R^{52} が表すアリール基としては、炭素原子数が6～30のアリール基が好ましい。具体的には、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2-クロロフェニル基、2,5-*t*-アミルフェニル基等が好ましい。

【0038】

R^{51} および R^{52} が表すアシル基には、無置換のアシル基および置換基を有するアシル基が含まれる。 R^{51} および R^{52} が表すアシル基としては、炭素原子数1～30のアシル基が好ましく、炭素原子数が1～10のアシル基がより好ましい。具体的には、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ベンゾノイル基等が挙げられる。

【0039】

上記一般式(1)中、 R^5 は水素原子、アルキル基、アリール基、 $-\text{COOR}^5$ 、 $^3-\text{CONR}^{53}\text{R}^{54}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^{53}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}^{53}\text{R}^{54}$ 、 $-\text{COR}^{53}$ からなる群より選ばれるいずれかの基を表す。

【0040】

R^5 が表すアルキル基には、無置換のアルキル基および置換基を有するアルキル基が含まれ、アルキル基は直鎖状でも分岐状でもよく、不飽和結合を有していてもよい。 R^5 が表すアルキル基としては、炭素原子数1～30のアルキル基が好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、2-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、3, 5, 5-トリメチルヘキシル基、ドデシル基、2-クロロエチル基、2-メタンスルホニルエチル基、2-メトキシエチル基、2-メトキシプロピル基、2-ベンゾイルオキシエチル基、*N*、*N*-ジブチルカルバモイルメチル基、2-エトキシカルボニルエチル基、ブトキシカルボニルメチル基、オクチルオキシカルボニルメチル基、シクロヘキシル基、2-イソプロピルオキシエチル基、2-(2, 5-ジ-*t*-アミルフェノキシ)エチル基、2-フェノキシエチル基、1-(4-メトキシフェノキシ)-2-プロピル基、1-(2, 5-ジ-*t*-アミルフェノキシ)-2-プロピル基、ベンジル基、 α -メチルベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、アリル基、メタリル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基等が好ましい。

【0041】

R^5 が表すアリール基には、無置換のアリール基および置換基を有するアリー

ル基が含まれる。 R^{53} が表すアリール基としては、炭素原子数が6～30のアリール基が好ましい。具体的には、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-イソプロピルフェニル基等が好ましい。

【0042】

R^{53} が $-\text{COOR}^{53}$ 、 $-\text{CONR}^{53}\text{R}^{54}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^{53}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}^{53}\text{R}^{54}$ 、または $-\text{COR}^{53}-$ を表す場合、 R^{53} および R^{54} は、各々独立して、水素原子、アルキル基、アリール基、およびアシル基からなる群より選ばれるいずれかの基を表す。

【0043】

R^{53} および R^{54} が表すアルキル基には、無置換のアルキル基および置換基を有するアルキル基が含まれる。 R^{53} および R^{54} が表すアルキル基としては、炭素原子数が1～30のアルキル基が好ましく、炭素原子数1～10のアルキル基がより好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、i-プロピル基、s-ブチル基、t-ブチル基、t-アミル基等が好ましい。

【0044】

R^{53} および R^{54} が表すアリール基には、無置換のアリール基および置換基を有するアリール基が含まれる。 R^{53} および R^{54} が表すアリール基としては、炭素原子数が6～30のアリール基が好ましい。具体的には、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2-クロロフェニル基、2, 5-t-アミルフェニル基等が好ましい。

【0045】

R^{53} および R^{54} が表すアシル基には、無置換のアシル基および置換基を有するアシル基が含まれる。 R^{53} および R^{54} が表すアシル基としては、炭素原子数1～30のアシル基が好ましく、炭素原子数が1～10のアシル基がより好ましい。具体的には、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ベンゾノイル基等が挙げられる。

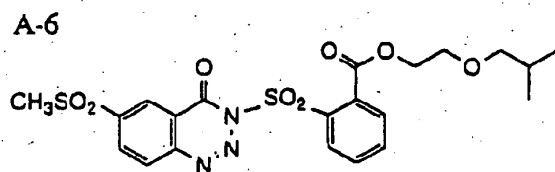
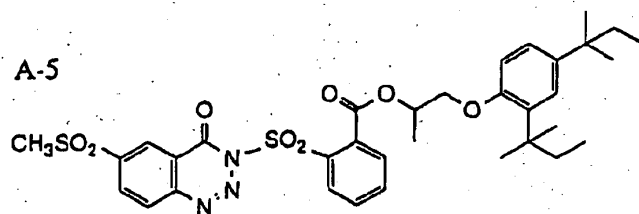
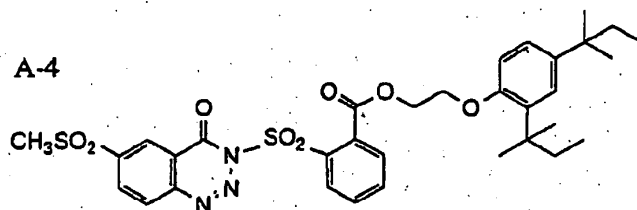
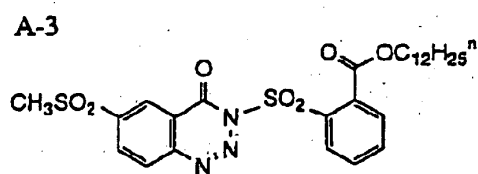
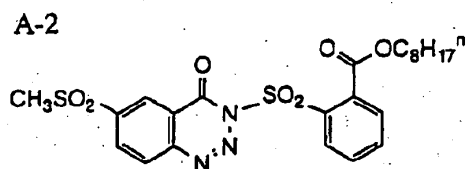
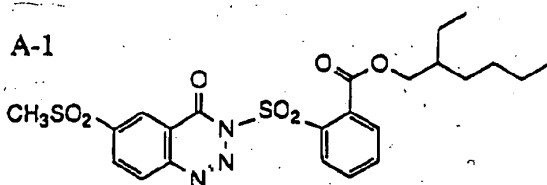
【0046】

以下に、上記一般式(1)で表されるジアゾ化合物の具体例を、例示化合物(

A-1～A-42) および一般式(1)の置換基 R^1 ないし R^5 の組み合わせを具体的に挙げた具体例1～28で示すが、本発明に用いられるジアゾ化合物は、以下の化合物に限定されるものではない。

【0047】

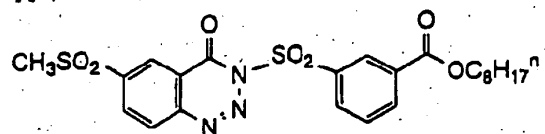
【化10】



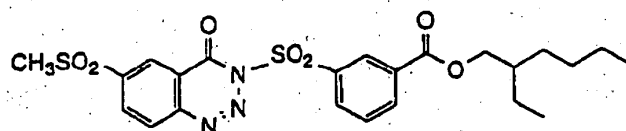
【0048】

【化 11】

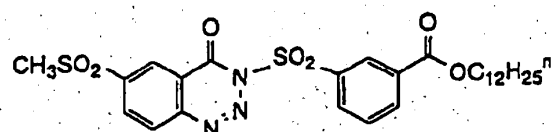
A-7



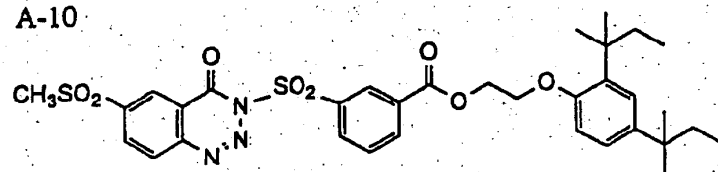
A-8



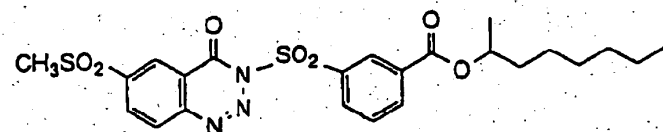
A-9



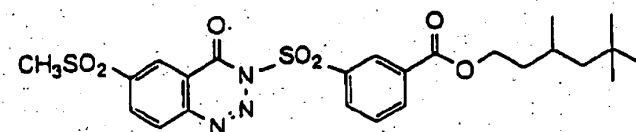
A-10



A-11



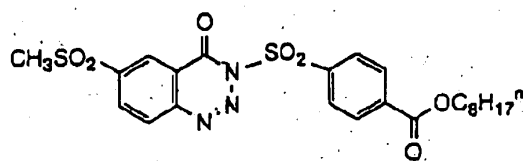
A-12



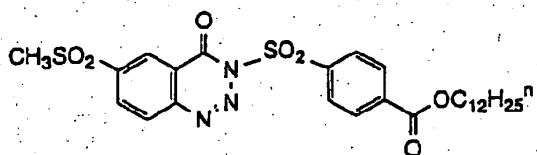
【0049】

【化 1.2】

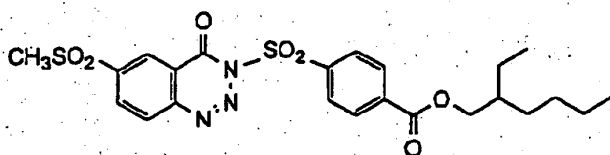
A-13



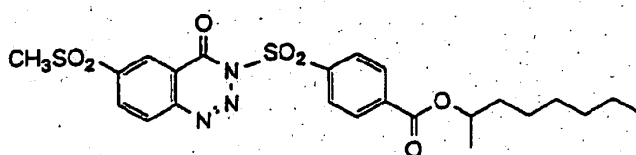
A-14



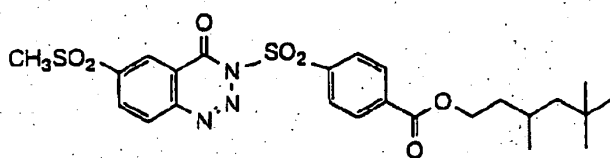
A-15



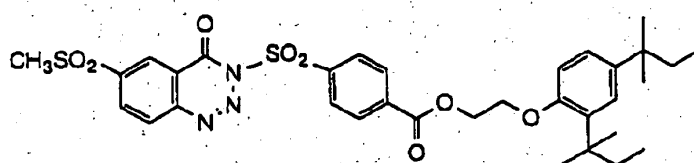
A-16



A-17

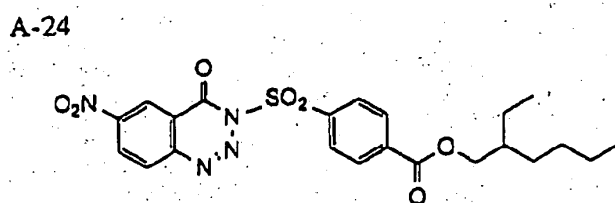
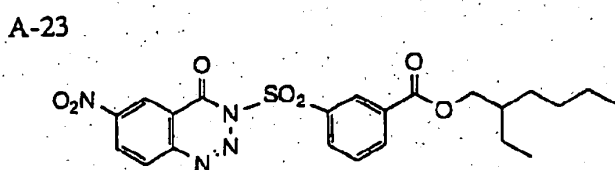
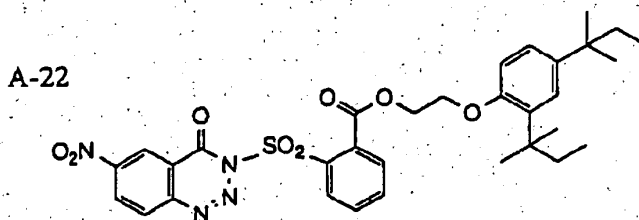
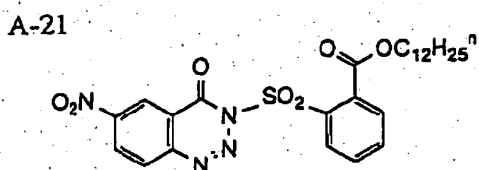
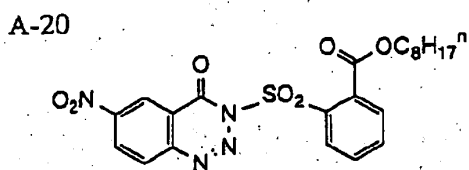
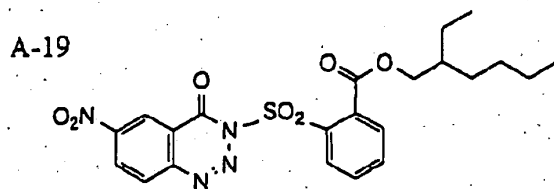


A-18



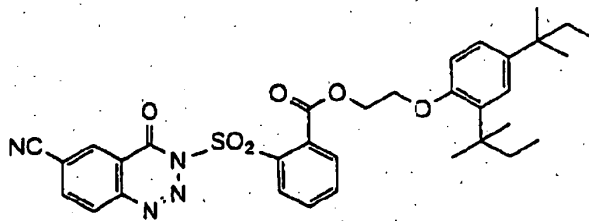
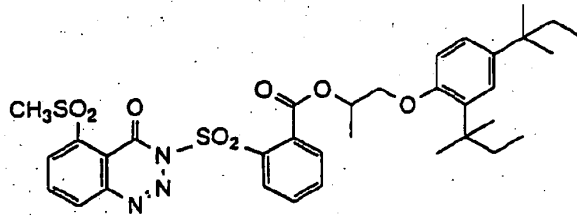
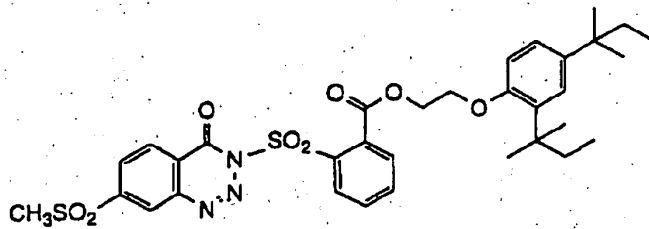
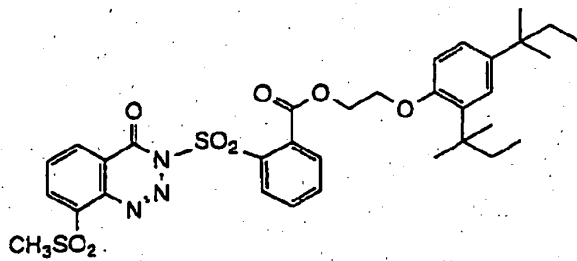
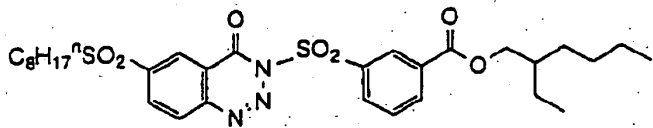
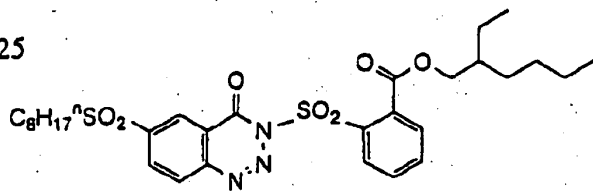
【 0 0 5 0 】

【化 13】



【0051】

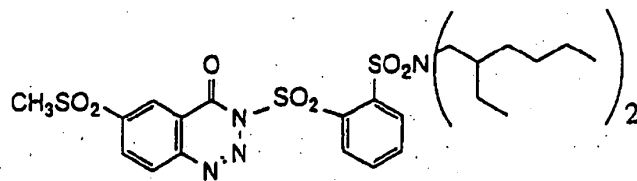
【化 1 4】



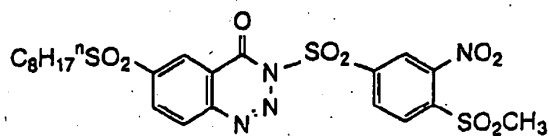
【 0 0 5 2 】

【化 15】

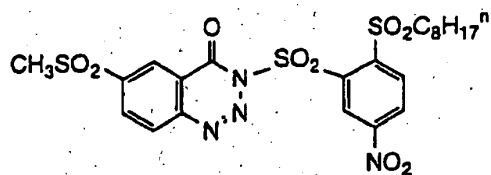
A-31



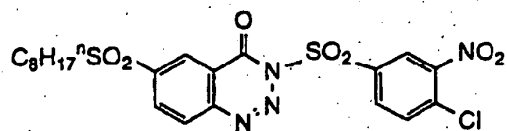
A-32



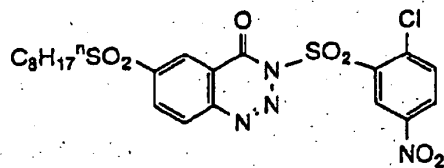
A-33



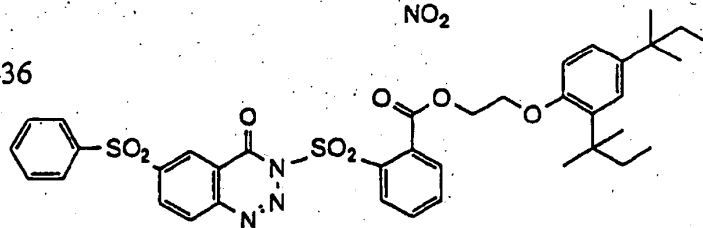
A-34



A-35

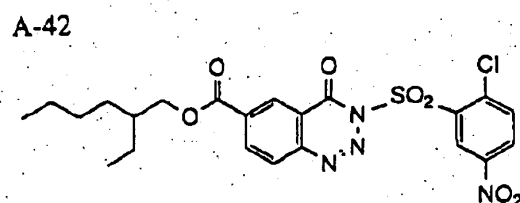
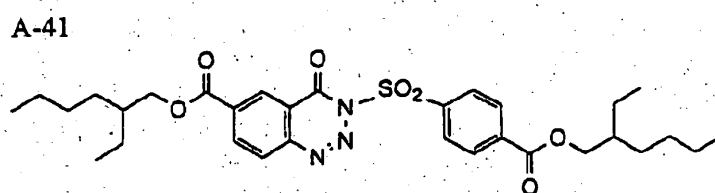
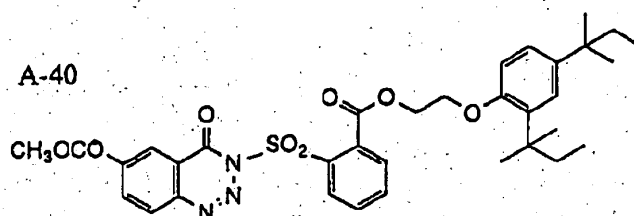
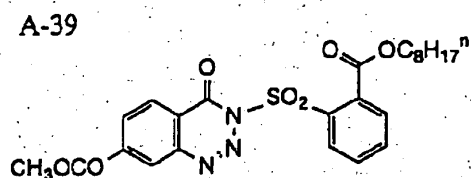
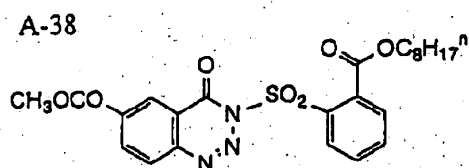
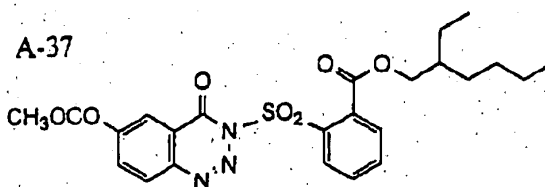


A-36



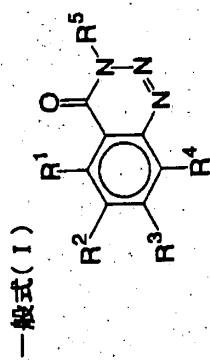
【0053】

【化16】



【0054】

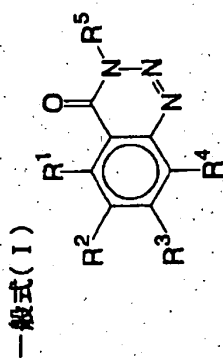
【化17】



【0055】

具体例	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
1	-H		H-	-H	
2	-H		H-	-H	
3	-H		C ₄ H ₉ O-	-H	
4	-H			-H	
5	-H		H-	-H	

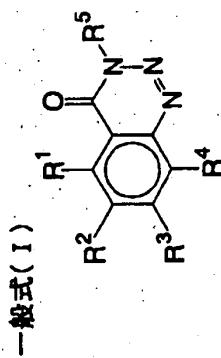
【化 18】



具体例	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
6	H	C ₆ H ₁₃ O-	C ₈ H ₁₃ O-	-OC ₆ H ₁₃	-CONHSO ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₃
7	H		H-	H	-CONHSO ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₃
8	H		C ₈ H ₁₇ O-	H	-CONH-C ₆ H ₄ -Cl
9	H		H-	H	-CSNH-C ₆ H ₅
10	H	H-	H-	H	-SO ₂ -C ₆ H ₃ (Cl) ₂ -Cl
11	H		H-	H	-SO ₂ -C ₆ H ₅

【0056】

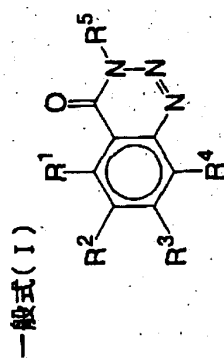
【化 19】



【0057】

具体例	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
12	-H		H-	-H	
13	-H	(C ₈ H ₁₇) ₂ N-	H-	-H	-SO ₂ CH ₃
14	-H		H-	-H	-SO ₂ C ₈ H ₁₇
15	-H	CH ₃ CONH-	H-	-H	
16	-H		C ₄ H ₉ O-	-H	
17	-H		H-	-H	

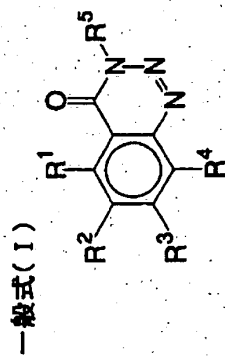
【化20】



具体例	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
18	-H		H-	-H	
19	-H		H-	-H	
20	-H		C ₄ H ₉ O-	-H	
21	-H		CH ₂ =CHCH ₂ O-	-H	
22	-H		H-	-H	
23	-H	C ₄ H ₉ O-	C ₄ H ₉ O-	-H	

【0058】

【化 2 1】



具体例	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
24	-H	C ₈ H ₁₃ O-	C ₈ H ₁₃ O-	-OC ₈ H ₁₃	
25	-H	C ₈ H ₁₇ O-	H-	-OC ₈ H ₁₇	
26	-H	Cl-		-H	
27	-H	C ₈ H ₁₇ O-	CH ₃ -	-OC ₈ H ₁₇	
28	-CONH ₂	H-	C ₁₂ H ₂₅ O-	-H	

【0 0 5 9】

上記感熱記録層は、上記一般式(1)で表されるジアゾ化合物を少なくとも1種含有すればよく、2種以上を併用してもよいし、また、他のジアゾ化合物と併

用してもよい。上記一般式(1)で表されるジアゾ化合物は、上記感熱記録層中に、固形分塗布量で $0.1 \sim 0.8 \text{ mmol/m}^2$ 含有されるのが好ましく、 $0.2 \sim 0.6 \text{ mmol/m}^2$ 含有されるのがより好ましい。含有量が 0.1 mmol/m^2 未満では発色性の点で、 0.8 mmol/m^2 を越えると塗布適性の点で、いずれも好ましくない。

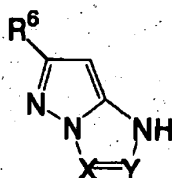
【0060】

下記一般式(2)で表される化合物は、上記一般式(1)で表されるジアゾ化合物と反応してアゾ染料を形成する、いわゆるカプラー化合物である。一般式(2)で表される化合物については特願2000-31519号明細書、同2000-48514号明細書に記載されているものが挙げられる。

【0061】

【化22】

一般式(2)



【0062】

(式中 R^6 は、アルキル基、アリール基を表し、XおよびYのいずれか一方は $C-R^7$ を表し他方はNを表す。 R^7 は、アルキル基、アリール基を表す。)

【0063】

上記XおよびYは、いずれか一方が $C-R^7$ を表し、他方がNを表す。上記 R^6 および R^7 で表されるアルキル基は置換基を有していてもよく、総炭素数1~30のアルキル基が好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル、n-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、3-ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、2,4,4-トリメチルペンチル基、3,5,5-トリメチルヘキシル基、n-ドデシル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、アリル基、2-クロロエチ

ル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、2-フェノキシエチル基、2-(2,5-ジ-*t*-アミルフェノキシ)エチル基、2-ベンゾイルオキシエチル基、メトキシカルボニルメチル基、メトキシカルボニルエチル基、ブトキシカルボニルエチル基、2-イソプロピルオキシエチル基が好ましい。

【0064】

上記R⁶およびR⁷で表されるアリール基は置換基を有していてもよく、総炭素数6～30のアリール基が好ましい。具体的にはフェニル基、4-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、2-メチルフェニル基、4-クロロフェニル基、2-クロロフェニル基、2-エトキシフェニル基、3-エトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、2-デシルオキシフェニル基、3-デシルオキシフェニル基、4-デシルオキシフェニル基が好ましい。

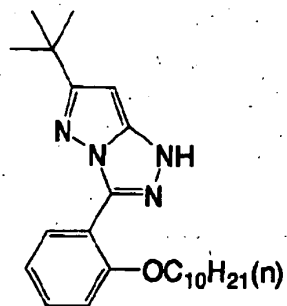
【0065】

以下に一般式(2)で表される化合物の具体例(C-1～C-24)を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

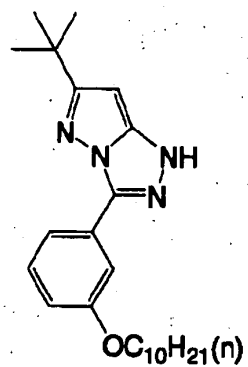
【0066】

【化 23】

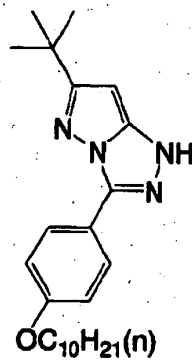
C-1



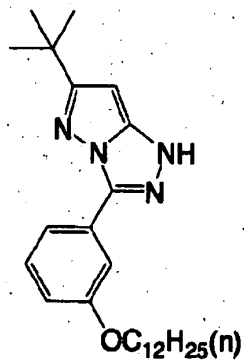
C-2



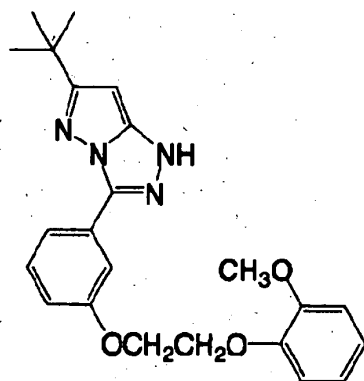
C-3



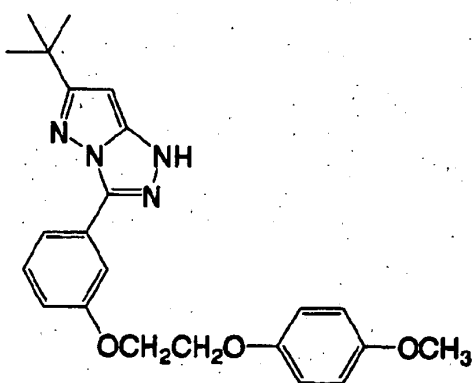
C-4



C-5



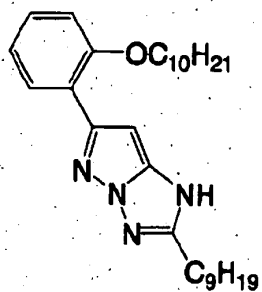
C-6



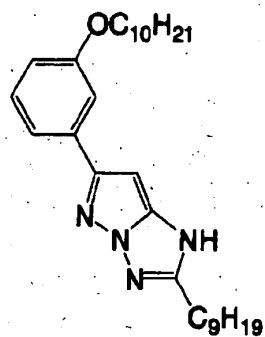
【0067】

【化 24】

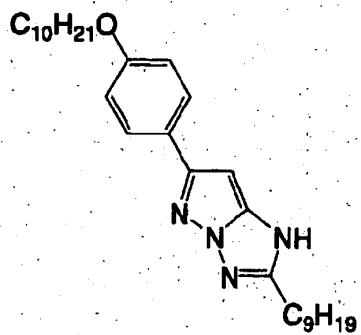
C-7



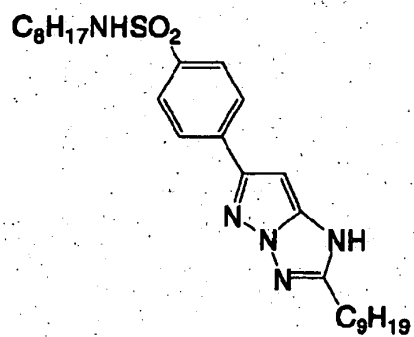
C-8



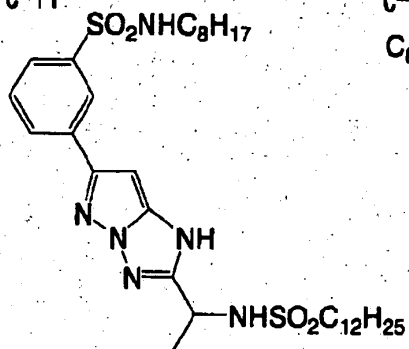
C-9



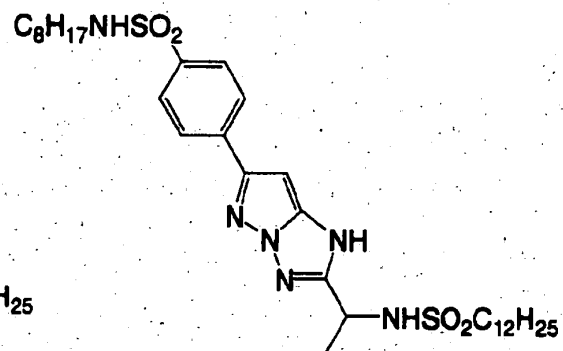
C-10



C-11

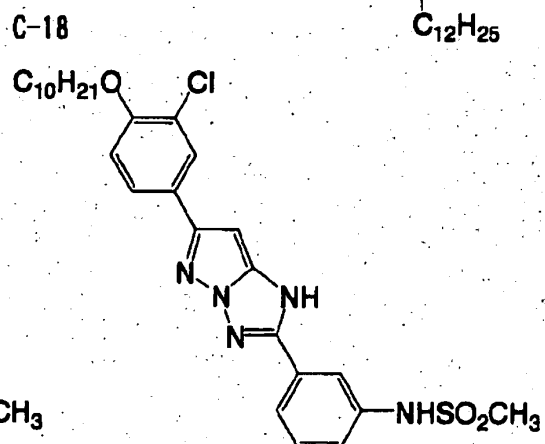
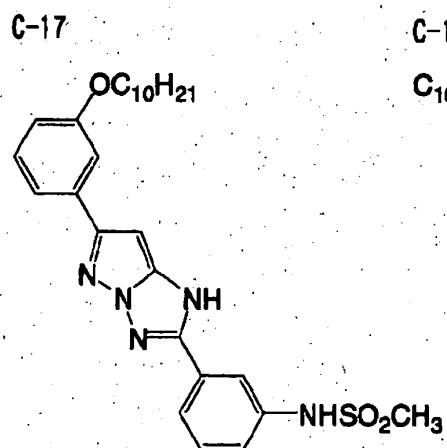
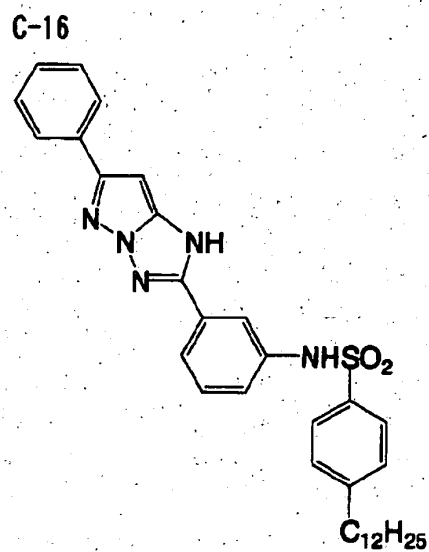
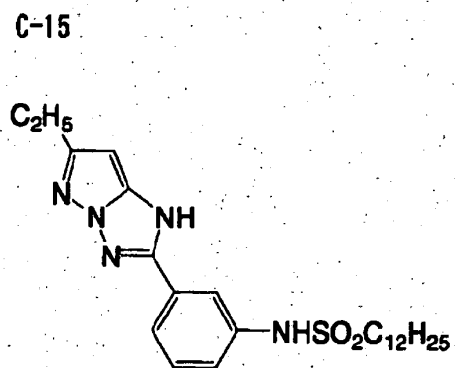
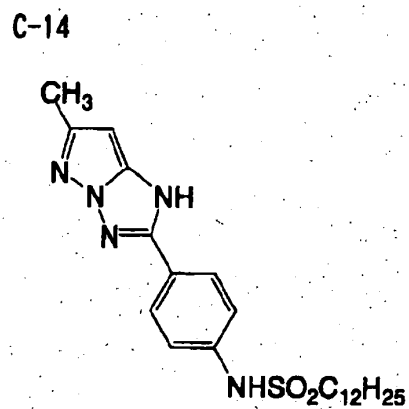
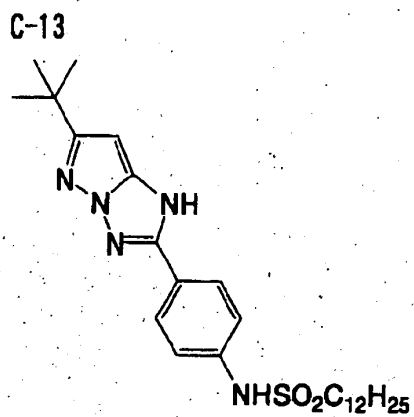


C-12



【0068】

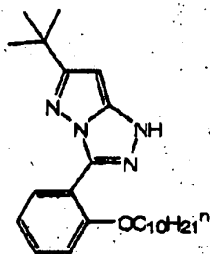
【化 25】



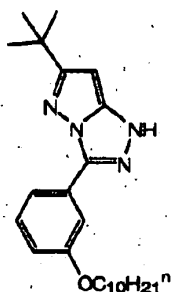
【0069】

【化 26】

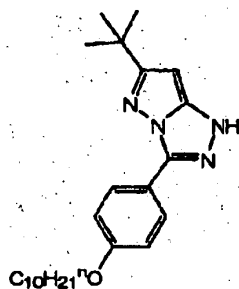
C-19



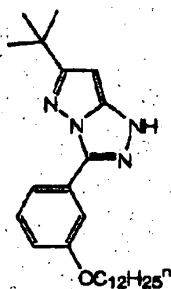
C-20



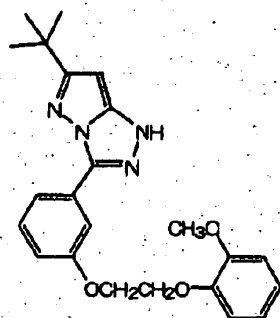
C-21



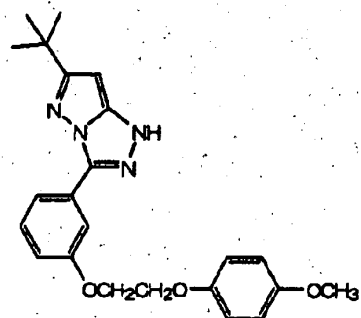
C-22



C-23



C-24



【0070】

一般式(2)で表される化合物は、ハロゲン化写真感光用マゼンタカプラー化合物として知られている。一般式(2)で表される化合物の合成法は、特開昭59-171956号公報、同60-190779号公報、同60-197688

号公報、同61-145163号公報、同64-6274号公報、同46-43947号公報、同61-18780号公報、同61-251684号公報、同62-33177号公報、同62-249968号公報、同63-101387号公報、特開平1-233285号公報、同2-115183号公報、同2-201442号公報、同3-220191号公報、同3-258780号公報、同5-222044号公報、同6-25245号公報、同7-179468号公報、同7-278419号公報、同7-295172号公報、同8-60011号公報等に記載の方法を適宜用いることができる。

【0071】

上記感熱記録層は、上記一般式(1)で表される化合物と共に上記一般式(2)で表される化合物を少なくとも1種含有すればよく、2種以上を併用してもよいし、また、他のカプラー化合物と併用してもよい。上記一般式(2)で表される化合物は、上記感熱記録層中に、固形分塗布量で $0.3 \sim 2.4 \text{ mmol/m}^2$ 含有されるのが好ましく、 $0.6 \sim 1.8 \text{ mmol/m}^2$ 含有されるのがより好ましい。含有量が 0.3 mmol/m^2 未満では発色性の点で、 2.4 mmol/m^2 を越えると塗布量の点で、いずれも好ましくない。

【0072】

下記一般式(3)で表される化合物は有機金属化合物であり、本発明の感熱記録材料は、一般式(1)で表される化合物と一般式(2)で表される化合物とに加えて、一般式(3)で表される有機金属化合物を感熱記録層に含有することで、画像の耐光性を向上させることができる。画像の耐光性が向上する理由は明らかではないが、ジアゾ化合物とカプラー化合物とが反応したアゾ染料と上記一般式(3)で表される化合物とがキレートを形成するためだと推測される。

【0073】

【化27】

一般式(3)



【0074】

(式中Rは、1～3価のアニオンを表し、Mは1～3価の金属イオンを表す。nおよびmはそれぞれ1～3の整数を表す。)

【0075】

上記Rで表される1～3価のアニオンとしては、フェノールアニオン、アルコールアニオン、メルカプタンイオン、カルボン酸イオン、スルホン酸イオン、チオカルボン酸イオン、ジチオカルボン酸イオン、ジチオカルバミン酸イオン、ジチオ炭酸イオン、リン酸イオン、モノアルキルリン酸イオン、ジアルキルリン酸イオン、ホスホン酸イオン、アセチルアセトンイオン等が好ましく、フェノールアニオン、カルボン酸イオン、ジチオカルバミン酸イオン、ジアルキルリン酸イオンが特に好ましい。

【0076】

上記Mで表される1～3価の金属イオンとしては、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Al^{3+} が好ましく、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Al^{3+} が特に好ましい。

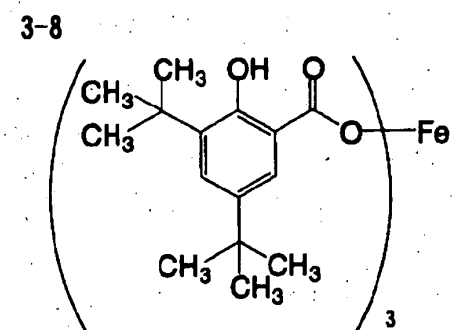
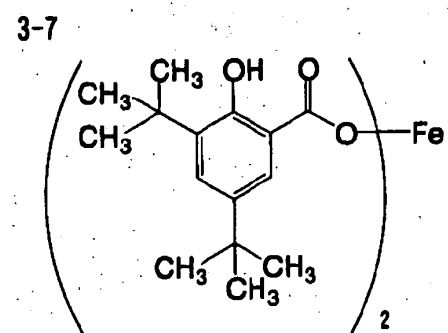
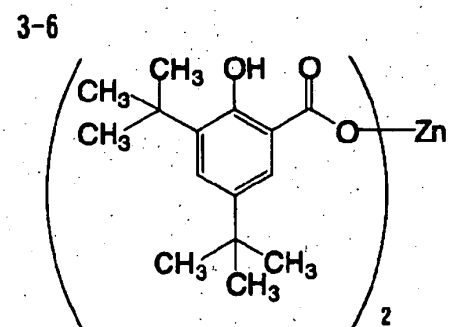
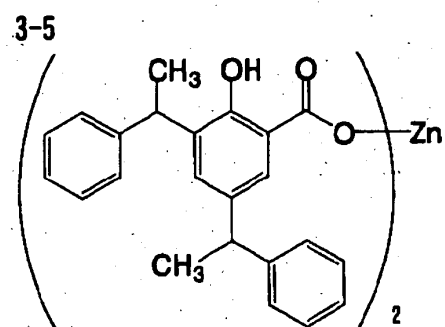
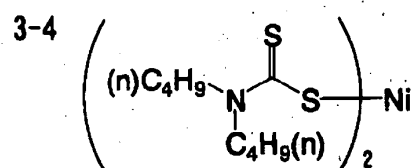
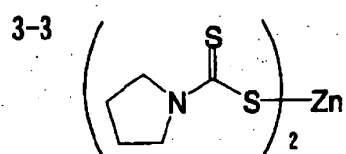
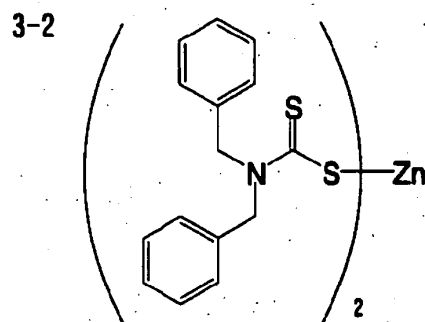
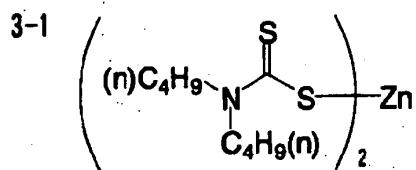
また、上記nおよびmは、それぞれ1～3の整数であり、一般式(3)で表される化合物の電荷を中和するために必要な上記Rの数またはMの数を表す。

【0077】

以下に一般式(3)で表される化合物の具体例(3-1～3-22)を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0078】

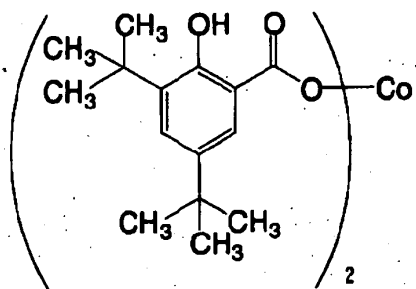
【化 28】



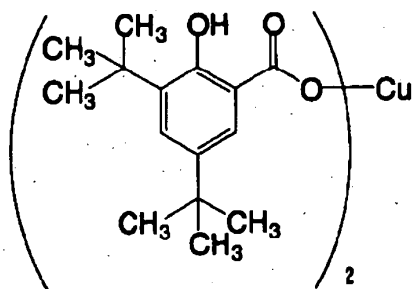
【0079】

【化 29】

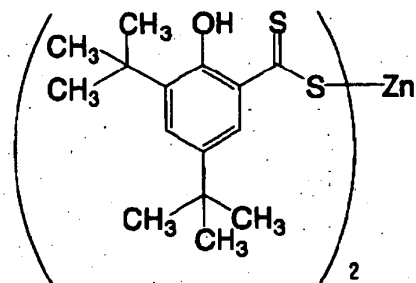
3-9



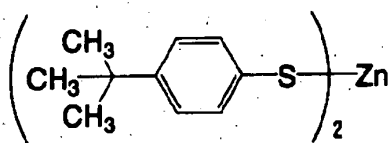
3-10



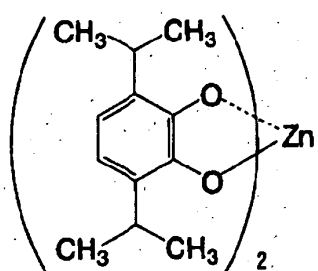
3-11



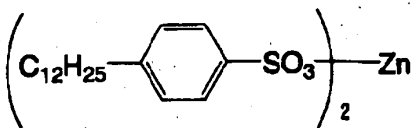
3-12



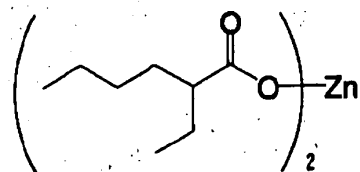
3-13



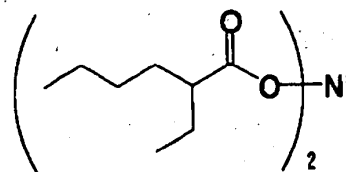
3-14



3-15

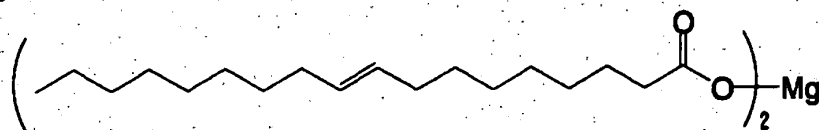
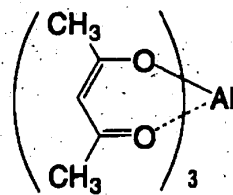
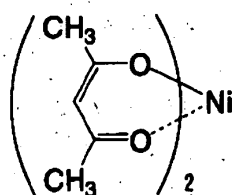
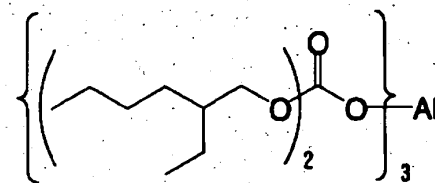
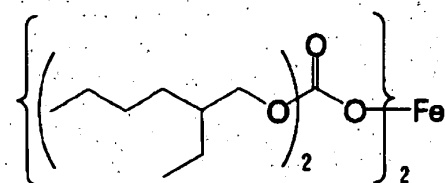
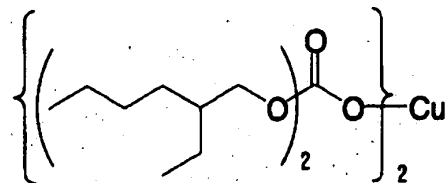
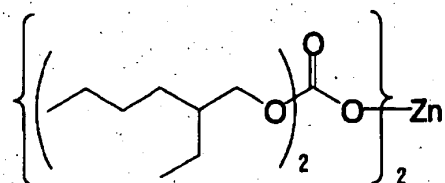


3-16



【0080】

【化 3 0】



【008.1】

上記感熱記録層は、上記一般式（１）および（２）で表される化合物と共に上記一般式（３）で表される化合物を少なくとも１種含有すればよく、２種以上を併用してもよい。上記一般式（３）で表される化合物は、上記感熱記録層中に、 $0.3 \sim 2.4 \text{ mmol/m}^2$ 含有されるのが好ましく、固形分塗布量で $0.6 \sim 1.8 \text{ mmol/m}^2$ 含有されるのがより好ましい。含有量が 0.3 mmol

g/m^2 未満では耐光性の点で、 $2.4 \text{ mmol}/\text{m}^2$ を越えると塗布量の点で、いずれも好ましくない。

【0082】

本発明の感熱記録材料において、生保存性および画像保存性に優れ、長期間地肌部の白色度を維持するために、一般式(1)～(3)で表される化合物のうち少なくともいずれか1つをマイクロカプセルに内包するのが好ましく、特に一般式(1)で表されるジアゾ化合物をマイクロカプセルの芯物質として内包させるのが好ましい。その形成方法は既に公知の方法を用いて行うことができる。このマイクロカプセル壁を形成する高分子物質は常温では不透過性であり、加熱時に透過性となることが必要であり、特にガラス転移温度が $60 \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲にあるものが好ましい。これらの例として、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、尿素・ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン、スチレン・メタクリレート共重合体、スチレン・アクリレート共重合体およびこれらの混合系を挙げることができる。

【0083】

マイクロカプセルの形成法としては、界面重合法および内部重合法が適しており、これら詳細およびリアクタントの具体例については、米国特許第3,726,804号、同第3,796,669号等の明細書に記載がある。例えば、ポリウレア、ポリウレタンをカプセル壁材として用いる場合は、ポリイソシアネートおよびそれと反応してカプセル壁を形成する第2物質(例えばポリオール、ポリアミン)を水性媒体またはカプセル化すべき油性媒体中に混合し、水中でこれらを乳化分散し次に加温することにより油滴界面で高分子形成反応を起こし、マイクロカプセル壁を形成する。尚、上記第2物質の添加を省略した場合もポリウレアを生成することができる。

【0084】

本発明において、マイクロカプセル壁を形成する高分子物質は、ポリウレタンやポリウレアの中から選ばれる少なくとも1種のものであることが好ましい。

【0085】

以下に、本発明におけるジアゾ化合物含有マイクロカプセル(ポリウレア・ポ

リウレタン壁)の製造方法について述べる。

【0086】

まず、一般式(1)で表されるジアゾ化合物を高沸点溶媒に溶解、または分散させ、マイクロカプセルの芯となる油相を調製する。本発明において、ジアゾ化合物1質量部に対して、高沸点溶媒は0.25~10質量部の割合で使用する事が好ましく、更には0.5~5質量部の割合であることが望ましい。0.25質量部より少ないと地肌かぶりが大きくなり、また10質量部より多いと十分な発色濃度を得にくい。更に、この油相調製時には、壁材として多価イソシアネートが添加される。

【0087】

上記高沸点溶剤としては、アルキルビフェニル、アルキルナフタレン、アルキルジフェニルエタン、アルキルジフェニルメタン、塩素化パラフィン、トリクレジルフォスフェート、マレイン酸エステル類、アジピン酸エステル類フタル酸エステル類等が挙げられ、これらは、2種以上を併用使用してもよい。

【0088】

油相の調製に際し、通常ジアゾ化合物は高沸点溶媒に溶解して用いるが、高沸点溶媒に対する溶解性が劣る場合には、溶解性の高い低沸点溶剤(沸点100℃以下)を補助溶剤として併用することもできる。該低沸点溶剤としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチレンクロライド、テトラヒドロフラン、アセトン等が挙げられる。この場合、該低沸点溶剤はカプセル化反応中に蒸散し、完成したカプセル中には残存しない。従って、使用量については特に制限はない。

【0089】

従って、一般式(1)で表されるジアゾ化合物は、上記した低沸点溶剤および高沸点溶剤に対する適当な溶解度を有していることが好ましく、具体的には、該溶剤に対して5%以上の溶解度を有し、水に対してはその溶解度が1%以下であることが好ましい。

【0090】

一方、用いる水相には水溶性高分子を溶解した水溶液を使用し、これに上記油相を投入後、ホモジナイザー等の手段により乳化分散を行うが、該水溶性高分子

は分散を均一に、かつ容易にするとともに、乳化分散した水溶液を安定化させる分散媒として作用する。ここで更に、均一に乳化分散し安定化させるためには、油相あるいは水相の少なくとも一方に界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤は周知の乳化用界面活性剤が使用可能である。また、界面活性剤を添加する場合には、界面活性剤の添加量は、油相の質量に対して0.1%～5%、特に0.5%～2%であることが好ましい。

【0091】

乳化分散時に使用する上記水溶液に添加する水溶性高分子は、乳化しようとする温度における水に対する溶解度が5以上の水溶性高分子が好ましく、その具体例としては、ポリビニルアルコールおよびその変成物、ポリアクリル酸アミドおよびその誘導体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルピロリドン、エチレン-アクリル酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体、アラビヤゴム、アルギン酸ナトリウムなどが挙げられる。

【0092】

これらの水溶性高分子は、壁材として添加されるイソシアネート化合物との反応性がないか、低いことが好ましく、たとえばゼラチンのように分子鎖中に反応性のアミノ基を有するものは、予め変成するなどして反応性をなくしておくことが必要である。

【0093】

多価イソシアネート化合物としては3官能以上のイソシアネート基を有する化合物が好ましいが、2官能のイソシアネート化合物を併用してもよい。具体的にはキシレンジイソシアネートおよびその水添物、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートおよびその水添物、イソホロンジイソシアネートなどのジイソシアネートを主原料とし、これらの2量体あるいは3量体（ビュレットあるいはイソシヌレート）の他、トリメチロールプロパンなどのポリオールとのアダクト体として多官能としたもの、ベンゼンイソシアネートのホルマリ

ン縮合物などが挙げられる。

【0094】

該多価イソシアネートの使用量は、マイクロカプセルの平均粒径が0.3～12 μm で、壁厚みが0.01～0.3 μm となるように決定される。分散粒子径は0.2～10 μm 程度が一般的である。乳化分散液中で油相と水相の界面において多価イソシアネートの重合反応が生じ、ポリウレア壁が形成される。

【0095】

さらに該水相中、または疎水性溶媒中にポリオールまたはポリアミンを添加しておけば、多価イソシアネートと反応してマイクロカプセル壁の原料の一つとして用いることもできる。上記反応において、反応温度を高く保ち、あるいは適当な重合触媒を添加することが反応速度を速める点で好ましい。

【0096】

これらのポリオールまたはポリアミンの具体例としては、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミン、ソルビトール、ヘキサメチレンジアミンなどが挙げられる。ポリオールを添加した場合には、ポリウレタン壁が形成される。

【0097】

多価イソシアネート、ポリオール、反応触媒、あるいは、壁剤の一部を形成させるためのポリアミン等については成書に詳しい（岩田敬治編 ポリウレタンハンドブック 日刊工業新聞社（1987））。

【0098】

乳化はホモジナイザー、マントンゴーリー、超音波分散機、ディゾルバー、ケディーミル等の公知の乳化装置を用いて行うことができる。乳化後は、カプセル壁形成反応を促進させるために乳化物を30～70℃に加温することが行われる。また反応中はカプセル同士の凝集を防止するために、加水してカプセル同士の衝突確率を下げたり、十分な攪拌を行う等の必要がある。

【0099】

また、反応中に改めて凝集防止用の分散物を添加しても良い。重合反応の進行に伴って炭酸ガスの発生が観測され、その終息をもっておよそのカプセル壁形成

反応の終点とみなすことができる。通常、数時間反応させることにより、目的のジアゾ化合物含有マイクロカプセルを得ることができる。

【0100】

次に、一般式(2)で表されるカプラー化合物および一般式(3)で表される化合物は、例えば水溶性高分子および有機塩基、その他の発色助剤等とともに、サンドミル等により固体分散して用いることもできるが、特に好ましくは、予め水に難溶性または不溶性の高沸点有機溶剤に溶解した後、これを界面活性剤および/または水溶性高分子を保護コロイドとして含有する高分子水溶液(水相)と混合し、ホモジナイザー等で乳化した乳化分散物として用いることが好ましい。この場合、必要に応じて、低沸点溶剤を溶解助剤として用いることもできる。さらに、カップリング成分、有機塩基は別々に乳化分散することも、混合してから高沸点溶媒に溶解し、乳化分散することも可能である。好ましい乳化分散粒子径は1 μ m以下である。

【0101】

この場合に使用される有機溶剤は、例えば、特開平2-141279号公報に記載された高沸点オイルの中から適宜選択することができる。

【0102】

これらの中でもエステル類を使用することが、乳化分散物の乳化安定性の観点から好ましく、中でも、リン酸トリクレジルが特に好ましい。上記のオイル同士、または他のオイルとの併用も可能である。

【0103】

上記の有機溶剤に、更に溶解助剤として低沸点の補助溶剤を加えることもできる。このような補助溶剤として、例えば酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチルおよびメチレンクロライド等を特に好ましいものとして挙げることができる。場合により、高沸点オイルを含まず低沸点補助溶剤のみを用いることもできる。

【0104】

また、該有機溶剤と混合する水相中に保護コロイドとして含有させる水溶性高分子には、公知のアニオン性高分子、ノニオン性高分子、両性高分子の中から適

宜選択することができる。好ましい水溶性高分子としては、例えばポリビニルアルコール、ゼラチン、セルロース誘導体等を挙げることができる。

【0105】

更に、同水相中に含有させる界面活性剤としては、アニオン性またはノニオン性の界面活性剤の中から、上記保護コロイドと作用して沈澱や凝集を起こさないものを適宜選択して使用することができる。好ましい界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウム、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム塩、ポリアルキレングリコール（例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）等を挙げることができる。

【0106】

本発明の感熱記録材料において用いる一般式（2）で表されるカプラー化合物は、一般式（1）で表されるジアゾ化合物1molに対して、0.1～20molの割合で使用することが好ましく、1～5molの割合で使用することが特に好ましい。上記カプラー化合物の使用量が少なすぎると発色性が低下する場合があります、使用量が多すぎると塗布適性に劣る場合がある。

また、上記一般式（3）で表される化合物は、一般式（2）で表されるカプラー化合物1molに対して、0.01～10molの割合で使用することが好ましく、0.5～2molの割合で使用することが特に好ましい。上記一般式（3）で表される化合物の使用量が少なすぎると耐光性の効果を十分に発揮できない場合があります、使用量が多すぎると乳化するのが困難であり塗布適性に劣る場合がある。

【0107】

本発明の感熱記録材料において、ジアゾ化合物とカップリング成分とのカップリング反応を促進する目的で有機塩基を加えるのがよい。これらの有機塩基は、単独で用いても2種以上併用して用いることもできる。該有機塩基としては、第3級アミン類、ピペリジン類、ピペラジン類、アミジン類、ホルムアミジン類、ピリジン類、グアニジン類、モルホリン類等の含窒素化合物が挙げられる。特公昭52-46806号公報、特開昭62-70082号公報、特開昭57-169745号公報、特開昭60-94381号公報、特開昭57-123086号

公報、特開昭58-1347901号公報、特開昭60-49991号公報、特公平2-24916号公報、特公平2-28479号公報、特開昭60-165288号公報、特開昭57-185430号公報、特開平8-324129号公報に記載のものを使用することができる。

【0108】

これらの中でも、特に、N, N'-ビス(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル)ピペラジン、N, N'-ビス[3-(p-メチルフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル]ピペラジン、N, N'-ビス[3-(p-メトキシフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル]ピペラジン、N, N'-ビス(3-フェニルチオ-2-ヒドロキシプロピル)ピペラジン、N, N'-ビス[3-(β-ナフトキシ)-2-ヒドロキシプロピル]ピペラジン、N-3-(β-ナフトキシ)-2-ヒドロキシプロピル-N'-メチルピペラジン、1, 4-ビス{[3-(N-メチルピペラジノ)-2-ヒドロキシ]プロピルオキシ}ベンゼンなどのピペラジン類、N-[3-(β-ナフトキシ)-2-ヒドロキシ]プロピルモルホリン、1, 4-ビス(3-モルホリノ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-モルホリノ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)ベンゼンなどのモルホリン類、N-(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル)ピペリジン、N-ドデシルピペリジンなどのピペリジン類、トリフェニルグアニジン、トリシクロヘキシルグアニジン、ジシクロヘキシルフェニルグアニジン等のグアニジン類等が好ましい。

【0109】

本発明の感熱記録材料において、有機塩基の使用量は一般式(1)で表されるジアゾ化合物1molに対して、0.1~10molの割合であることが好ましい。

【0110】

本発明の感熱記録材料においては、上記した有機塩基の他にも、発色反応を促進させる目的で発色助剤を加えることができる。

【0111】

発色助剤とは、加熱記録時の発色濃度を高くする、若しくは最低発色温度を低

くする物質があり、カブラー化合物、有機塩基、若しくはジアゾ化合物等の融解点を下げたり、マイクロカプセル壁の軟化点を低下せしめる作用により、ジアゾ化合物とカップリング成分とが反応しやすい状況を作るためのものである。

【0112】

本発明の感熱記録材料に使用できる発色助剤としては、低エネルギーで迅速かつ完全に発色するように、例えば感熱層中にフェノール誘導体、ナフトール誘導体、アルコキシ置換ベンゼン類、アルコキシ置換ナフタレン類、芳香族エーテル、チオエーテル、エステル、アミド、ウレイド、ウレタン、スルホンアミド化合物ヒドロキシ化合物を加えることができる。

【0113】

また、上記発色助剤には熱融解性物質も含まれる。熱融解性物質は、常温では固体であって加熱により融解する融点50℃～150℃の物質であり、ジアゾ化合物、カップリング成分、或いは有機塩基等を溶かす物質である。具体的には、カルボン酸アミド、N置換カルボン酸アミド、ケトン化合物、尿素化合物、エステル類等が挙げられる。

【0114】

本発明の感熱記録材料において、発色画像の光および熱に対する堅牢性を更に向上し、非画像部の光による黄変をできるだけ軽減する目的で、以下に示す公知の酸化防止剤等を用いることが好ましい。

【0115】

上記の酸化防止剤については、例えばヨーロッパ公開特許第223739号公報、同309401号公報、同第309402号公報、同第310551号公報、同第310552号公報、同第459416号公報、ドイツ公開特許第3435443号公報、特開昭54-48535号公報、同62-262047号公報、同63-113536号公報、同63-163351号公報、特開平2-262654号公報、特開平2-71262号公報、特開平3-121449号公報、特開平5-61166号公報、特開平5-119449号公報、アメリカ特許第4814262号、アメリカ特許第4980275号等に記載されている。

【0116】

更に、酸化防止を目的として、感熱記録材料や感圧記録材料において既に用いられている公知の各種添加剤を用いることも有効である。具体例としては、特開昭60-107384号公報、同60-107383号公報、同60-125470号公報、同60-125471号公報、同60-125472号公報、同60-287485号公報、同60-287486号公報、同60-287487号公報、同60-287488号公報、同61-160287号公報、同61-185483号公報、同61-211079号公報、同62-146678号公報、同62-146680号公報、同62-146679号公報、同62-282885号公報、同63-051174号公報、同63-89877号公報、同63-88380号公報、同63-088381号公報、同63-203372号公報、同63-224989号公報、同63-251282号公報、同63-267594号公報、同63-182484号公報、特開平1-239282号公報、同4-291685号公報、同4-291684号公報、同5-188687号公報、同5-188686号公報、同5-110490号公報、同5-1108437号公報、同5-170361号公報、特公昭48-043294号公報、同48-033212号公報等に記載されてる化合物を挙げることができる。

【0117】

具体的には、6-エトキシ-1-フェニル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-フェニル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、シクロヘキサン酸ニッケル、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、2-メチル-4-メトキシ-ジフェニルアミン、1-メチル-2-フェニルインドール等が挙げられる。

【0118】

これらの酸化防止剤は、一般式(1)で表されるジアゾ化合物1質量部に対し

て0.05~100質量部の割合で添加することが好ましく、更には0.2~30質量部であることが好ましい。

【0119】

上記した公知の酸化防止剤はジアゾ化合物と共にマイクロカプセル中に含有させて用いることも、あるいはカップリング成分や有機塩基、その他の発色助剤と共に、固体分散物として、もしくは適当な乳化助剤と共に乳化物にして用いることも、あるいはその両方の形態で用いることもできる。またこれらの酸化防止剤は単独での使用のみならず、複数併用して使用することもできる。また、感熱記録層上に設けた保護層に添加させることもできる。

【0120】

これらの酸化防止剤は同一層に添加しなくてもよい。更にこれらの酸化防止剤を組み合わせる複数用いる場合には、アニリン類、アルコキシベンゼン類、ヒンダードフェノール類、ヒンダードアミン類、ハイドロキノン誘導体、りん化合物、硫黄化合物の様に構造的に分類し、互いに異なる構造のものを組み合わせてもよいし、同一のものを複数組み合わせることもできる。

【0121】

更に、本発明の感熱記録材料には、記録後の地肌部の黄着色を軽減する目的で光重合性組成物等に用いられる遊離基発生剤（光照射により遊離基を発生する化合物）を加えることもできる。遊離基発生剤としては、芳香族ケトン類、キノン類、ベンゾイン、ベンゾインエーテル類、アゾ化合物、有機ジスルフィド類、アシルオキシムエステル類などが挙げられる。添加する量は、一般式（1）で表されるジアゾ化合物1質量部に対して、遊離基発生剤0.01~5質量部が好ましい。

【0122】

また同様に黄着色を軽減する目的で、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物（以下、ビニルモノマーと呼ぶ）を用いることができる。ビニルモノマーとは、その化学構造中に少なくとも1個のエチレン性不飽和結合（ビニル基、ビニリデン基等）を有する化合物であって、モノマーやプレポリマーの化学形態を持つものである。これらの例として、不飽和カルボン酸およびその塩、不飽和

カルボン酸と脂肪族多価アルコールとのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド等が挙げられる。ビニルモノマーは一般式(1)で表されるジアゾ化合物1質量部に対して0.2~20質量部の割合で用いる。

【0123】

上記遊離基発生剤やビニルモノマーは、ジアゾ化合物と共にマイクロカプセル中に含有して用いることもできる。

【0124】

更に、本発明の感熱記録材料において上記素材の他に酸安定剤としてクエン酸、酒石酸、シュウ酸、ホウ酸、リン酸、ピロリン酸等を添加することができる。

【0125】

本発明の感熱記録材料は、一般式(1)で表されるジアゾ化合物を含有したマイクロカプセル、一般式(2)で表されるカプラー化合物、一般式(3)で表される化合物、有機塩基、その他の添加物を含有した塗布液を調製し、紙や合成樹脂フィルム等の支持体の上にバー塗布、ブレード塗布、エアナイフ塗布、グラビア塗布、ロールコーティング塗布、スプレー塗布、ディップ塗布、カーテン塗布等の塗布方法により塗布乾燥して、固型分2.5~30g/m²の感熱層が設けられる。塩基性化合物の最適添加量は塩基性の強度により異なるが、ジアゾ化合物の0.5~5倍モルが一般的である。

【0126】

本発明の感熱記録材料においては、マイクロカプセル、カプラー化合物、一般式(3)で表される化合物、有機塩基などが同一層に含まれていてもよいが、別層に含まれるような積層型の構成をとることもできる。また、支持体の上に特願昭59-177669号明細書等に記載されているような中間層を設けた後、感熱層を塗布することもできる。

【0127】

本発明の感熱記録材料において使用されるバインダーとしては、公知の水溶性高分子化合物やラテックス類などを使用することができる。水溶性高分子化合物としては、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、デンプン誘導体、カゼイン、アラ

ピアゴム、ゼラチン、エチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、エピクロルヒドリン変成ポリアミド、イソブチレン-無水マレインサリチル酸共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アミド等およびこれらの変成物等が挙げられ、ラテックス類としては、スチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル-ブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョン等が挙げられる。

【 0 1 2 8 】

本発明の感熱記録材料に使用できる顔料としては、有機、無機を問わず公知のものを使用することができる。具体的には、カオリン、焼成カオリン、タルク、ロウ石、ケイソウ土、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化亜鉛、リトボン、非晶質シリカ、コロイダルシリカ、焼成石コウ、シリカ、炭酸マグネシウム、酸化チタン、アルミナ、炭酸バリウム、硫酸バリウム、マイカ、マイクロバルーン、尿素-ホルマリンフィラー、ポリエステルパーティクル、セルロースフィラー等が挙げられる。

【 0 1 2 9 】

また、本発明の感熱記録材料において、必要に応じ公知のワックス、帯電防止剤、消泡剤、導電剤、蛍光染料、界面活性剤、紫外線吸収剤およびその前駆体など各種添加剤を使用することもできる。

【 0 1 3 0 】

更には、必要に応じ本発明の感熱記録材料における感熱記録層上に保護層を設けてもよい。保護層は必要に応じて二層以上積層してもよい。保護層に用いる材料としては、ポリビニルアルコール、カルボキシ変成ポリビニルアルコール、酢酸ビニル-アクリルアミド共重合体、珪素変性ポリビニルアルコール、澱粉、変性澱粉、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ゼラチン類、アラビアゴム、カゼイン、スチレン-マレイン酸共重合体加水分解物、スチレン-マレイン酸共重合体ハーフエステル加水分解物、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体加水分解物、ポリアクリルアミド誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、アルギン酸ナトリウムなどの水溶性高分子化合物、およびスチレン-ブタジエンゴムラテックス、ア

クリロニトリル-ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル-ブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョン等のラテックス類が用いられる。保護層の水溶性高分子化合物を架橋して、より一層保存安定性を向上させることもでき、その架橋剤としては公知の架橋剤を使用することができる。具体的にはN-メチロール尿素、N-メチロールメラミン、尿素-ホルマリン等の水溶性初期縮合物、グリオキザール、グルタルアルデヒド等のジアルデヒド化合物類、硼酸、硼砂等の無機系架橋剤、ポリアミドエピクロルヒドリンなどが挙げられる。保護層には、さらに公知の顔料、金属石鹸、ワックス、界面活性剤などを使用することもできる。保護層の塗布量は $0.2 \sim 5 \text{ g/m}^2$ が好ましく、さらには $0.5 \sim 2 \text{ g/m}^2$ が好ましい。またその膜厚は $0.2 \sim 5 \text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、特に $0.5 \sim 2 \text{ }\mu\text{m}$ が好ましい。

【0131】

本発明の感熱記録材料に使用される支持体としては、従来の感圧紙や感熱紙、乾式や湿式のジアゾ複写紙などに用いられる紙支持体はいずれも使用することができる。具体的には、酸性紙、中性紙、コート紙、紙にポリエチレン等のプラスチックをラミネートしたプラスチックフィルムラミネート紙、合成紙、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等のプラスチックフィルムなどが挙げられる。また支持体のカールバランスを補正するためあるいは裏面からの薬品等の浸入を防止するために、バックコート層を設けてもよく、このバックコート層は上記の保護層と同様にして設けることができる。更に裏面に接着剤層を介して剥離紙を組み合わせるラベルの形態にすることも可能である。

【0132】

本発明の感熱記録材料においては、互いに発色色相の異なる感熱記録層を更に積層することにより、多色の感熱記録材料とすることができる。更に積層する感熱記録層としては、光分解性のジアゾ化合物を含む感熱記録層が挙げられる。この多色の感熱記録材料（感光感熱記録材料）については、特開平4-135787号公報、同4-144784号公報、同4-144785号公報、同4-194842号公報、同4-247447号公報、同4-247448号公報、同4-340540号公報、同4-340541号公報、同5-34860号公報、

特願平7-316280号明細書等に記載されている。層構成としては特に限定されるものではないが、特に感光波長が異なるジアゾ化合物とこれらジアゾ化合物と熱時反応して異色に発色するカプラー化合物とを組み合わせた感熱記録層を多層に積層した多色感熱記録材料が好ましい。例えば、支持体側から、一般式(1)で表されるジアゾ化合物(最大吸収波長が350nmより短い)と該ジアゾ化合物と熱時反応して呈色する一般式(2)で表されるカプラー化合物と一般式(3)で表される化合物を含有する第1の感熱記録層(A層)、極大吸収波長360nm \pm 20nmであるジアゾ化合物と該ジアゾ化合物と熱時反応して呈色するカプラー化合物を含有する第2の感熱記録層(B層)、極大吸収波長400 \pm 20nmであるジアゾ化合物と該ジアゾ化合物と熱時反応して呈色するカプラー化合物を含有する第3の感熱記録層(C層)とするものである。この例において、各感熱記録層の発色色相を減色混合における3原色、イエロー、マゼンタ、シアンとなるように選んでおけば、フルカラーの画像記録が可能となる。

【0133】

フルカラー記録材料の場合の層構成は、イエロー、マゼンタ、シアンの各発色層はどのように積層してもよいが、色再現性の点で、支持体側から、イエロー、シアン、マゼンタまたはイエロー、マゼンタ、シアンの順に積層するのが好ましい。

【0134】

この多色感熱記録材料の記録方法は、まず第3の感熱記録層(C層)を加熱し、該層に含まれるジアゾ化合物とカプラー化合物とを発色させる。次に400 \pm 20nmの光を照射してC層中に含まれている未反応のジアゾ化合物を分解させたのち、第2の感熱記録層(B層)が発色するに十分な熱を与え、該層に含まれているジアゾ化合物とカプラー化合物とを発色させる。このときC層も同時に強く加熱されるが、すでにジアゾ化合物は分解しており、発色能力が失われているので発色しない。さらに360 \pm 20nmの光を照射してB層に含まれているジアゾ化合物を分解して、最後に第1の感熱記録層(A層)が発色する十分な熱を与えて発色させる。このときC層、B層の感熱記録層も同時に強く加熱されるが、すでにジアゾ化合物は分解しており発色能力が失われているので発色しない。

本発明の感熱記録材料は上記のような多色感熱記録材料とすることが好ましい。

【0135】

多色感熱記録材料とした場合、感熱記録層相互の混色を防ぐため、中間層を設けることもできる。この中間層はゼラチン、フタル化ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどの水溶性高分子化合物からなり、適宜各種添加剤を含んでいてもよい。

【0136】

支持体上に光定着型感熱記録層を有する多色感熱記録材料の場合、必要に応じてさらにその上層に光透過率調整層もしくは保護層、または光透過率調整層および保護層を有することが望ましい。光透過率調整層については、特開平9-39395号公報、特開平9-39396号公報、特願平7-208386号明細書等に記載されている。

【0137】

本発明において、光透過率調整層は、紫外線吸収剤の前駆体として機能する成分を含有しており、定着に必要な領域の波長の光照射前は紫外線吸収剤として機能しないので、光透過率が高く、光定着型感熱記録層を定着する際、定着に必要な領域の波長を十分に透過させ、また、可視光線の透過率も高く、感熱記録層の定着に支障は生じない。

【0138】

この紫外線吸収剤の前駆体は、光定着型感熱記録層の光照射による定着に必要な領域の波長の光照射が終了した後、光または熱などで反応することにより紫外線吸収剤として機能するようになり、紫外線領域の波長の光は紫外線吸収剤によりその大部分が吸収され、透過率が低くなり、感熱記録材料の耐光性が向上するが、可視光線の吸収効果がないから可視光線の透過率は実質的に変わらない。

【0139】

光透過率調整層は光定着型感熱記録材料中に少なくとも1層設けることができ、最も望ましくは光定着型感熱記録層と保護層との間に形成するのがよいが、光透過率調整層を保護層と兼用するようにしてもよい。

【0140】

本発明においては、上記感熱記録層上に最大吸収波長が異なるジアゾ化合物と該ジアゾ化合物と反応し呈色するカップリング成分とを各々含有する光定着型感熱記録層を2層設け、この層上に光透過率調整層、保護層を順次設けるのが望ましい。

【0141】

【実施例】

以下、実施例において本発明を詳細に説明するが、本発明はこれによって制限されるものではない。また、以下において特に指定のない場合「部」は「質量部」を表し、「%」は「質量%」を表す。

【0142】

【実施例1】

<下塗り層つき支持体>

酵素分解ゼラチン（平均分子量：10000、PAGI法粘度：1.5mPa・s（15mP）、PAGI法ゼリー強度：20g）40部をイオン交換水60部に加えて40℃で攪拌溶解して下塗り層用ゼラチン水溶液を調製した。

別途水膨潤性の合成雲母（アスペクト比：1000、商品名：ソマシフME100、コープケミカル社製）8部と水92部とを混合した後、ビスコミルで湿式分散し、平均粒径が2.0μmの雲母分散液を得た。この雲母分散液に雲母濃度が5%となるように水を加え、均一に混合し、所望の雲母分散液を調製した。

【0143】

次いで、40℃の40%の上記下塗り層用ゼラチン水溶液100部に、水120部およびメタノール556部を加え、十分攪拌混合した後、上記雲母分散液（5%）208部を加えて、十分攪拌混合し、1.66%ポリエチレンオキサイド系界面活性剤9.8部を加えた。そして液温を35℃～40℃に保ち、ゼラチン硬膜剤としてエチレンジグリシジルエーテル7.3部を加えて下塗り層用塗布液（5.7%）を調製した。

この下塗り用塗布液を雲母の塗布量が0.2g/m²となるように上質紙の両面にポリエチレンフィルムをラミネートしてなる支持体の片面上に塗布し、下塗り層を形成した。

【0144】

＜ジアソニウム塩化合物内包マイクロカプセル液の調製＞

(i-1) ジアソニウム塩化合物内包マイクロカプセル液 (a) の調製

酢酸エチル 15.0 部に、下記ジアソニウム塩化合物 (A) (最大吸収波長 420 nm) 3.2 部、およびフタル酸ジフェニル 10.7 部を添加し加熱して均一に溶解した。上記混合液にカプセル壁材としてキシリレンジイソシアネート／トリメチロールプロパン付加物とキシリレンジイソシアネート／ビスフェノール A 付加物との混合物 (商品名；タケネート D119N (50% 酢酸エチル溶液)、武田薬品工業 (株) 製) 9.7 部を添加し、均一に攪拌し混合液 (I) を得た。

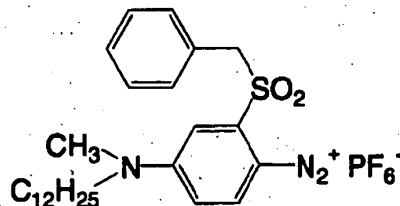
【0145】

別途、8% フタル化ゼラチン水溶液 65 部にイオン交換水 18.1 部、Scrapph AG-8 (50%) 日本精化 (株) 製) 0.38 部添加し、更に上記より得られたジアソニウム塩化合物 (A) の混合液 (I) (溶液) を添加し、ホモジナイザー (日本精機製作所 (株) 製) を用いて 40℃ の下で乳化分散した。得られた乳化液に水 10 部を加え均一化した後、40℃ 下で攪拌しながら 3 時間カプセル化反応を行った。この後、イオン交換樹脂アンバーライト IRA68 (オルガノ (株) 製) 4.6 部、アンバーライト IRC50 (オルガノ (株) 製) 9.2 部を加え、更に 1 時間攪拌した。その後、イオン交換樹脂を濾過して取り除き、5% のハイドロキノン水溶液 0.7 部を添加し攪拌した後、カプセル液の固形分濃度が 24.5% になるように濃度調節しジアソニウム塩化合物内包マイクロカプセル液 (a) を得た。

【0146】

【化 31】

ジアソニウム塩化合物 (A)



【0147】

(i-2) ジアソニウム塩化合物内包マイクロカプセル液 (b) の調製

酢酸エチル 15.1 部に、下記ジアソニウム塩化合物 (B) (最大吸収波長 365 nm) 3.4 部、および磷酸トリクレジル 5.7 部およびイソプロピルピフェニル 5.7 部、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン (商品名: イルガキエア 651, チバ・スペシャリティケミカルズ (株) 製) 0.2 部およびジフェニル- (2,4,6-トリメチルベンゾイル) フォスフィンオキサイド (商品名: ルシリン TPO, BASF ジャパン (株) 製) 0.5 部を添加し加熱して均一に溶解した。上記混合液にカプセル壁材としてキシリレンジイソシアネート/トリメチロールプロパン付加物とキシリレンジイソシアネート/ビスフェノール A 付加物との混合物 (商品名: タケネート D119N (50% 酢酸エチル溶液), 武田薬品工業 (株) 製) 14.1 部とポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート (商品名: ミリオネート MR-200, 日本ポリウレタン工業 (株) 製) 0.4 部を添加し、均一に攪拌し混合液 (II) を得た。

【0148】

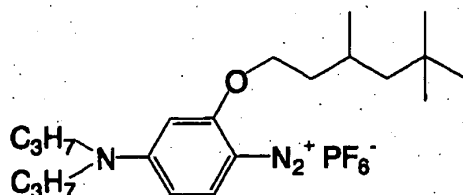
別途、8% フタル化ゼラチン水溶液 66.1 部にイオン交換水 25.2 部、Scraper AG-8 (50%) 日本精化 (株) 製) 0.4 部添加し、更に上記より得られたジアソニウム塩化合物 (B) の混合液 (II) (溶液) を添加し、ホモジナイザー (日本精機製作所 (株) 製) を用いて 40℃ の下で乳化分散した。得られた乳化液に水 10 部を加え均一化した後、40℃ 下で攪拌しながら 0.5 時間カプセル化反応を行った後、50℃ に温度を上げ 2.5 時間カプセル化反応を行った。この後、イオン交換樹脂アンバーライト IRA68 (オルガノ (株)

製) 15部、アンバーライトIRC50 (オルガノ (株) 製) 30部を加え、更に1時間攪拌した。その後、イオン交換樹脂を濾過して取り除き、カプセル液の固形分濃度が23%になるように濃度調節しジアゾニウム塩化合物内包マイクロカプセル液 (b) を得た。

【0149】

【化32】

ジアゾニウム塩化合物 (B)



【0150】

(i-3) ジアゾニウム塩化合物内包マイクロカプセル液 (c) の調製

酢酸エチル15.1部に、下記ジアゾ化合物 (C) (最大吸収波長350nm以下) 4.6部、およびフェニル2-(ベンゾイルオキシ)安息香酸エステル10.4部、を添加し加熱して均一に溶解した。上記混合液にカプセル壁材としてキシリレンジイソシアネート/トリメチロールプロパン付加物 (商品名; タケネートD110N (75%酢酸エチル溶液), 武田薬品工業 (株) 製) 1.3部とキシリレンジイソシアネート/2-メチル-2,4-ペンタンジオール物 (50%酢酸エチル溶液, 武田薬品工業 (株) 製) 7.2部とポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート (商品名; ミリオネートMR-200, 日本ポリウレタン工業 (株) 製) 2.4部を添加し、均一に攪拌し混合液 (III) を得た。

【0151】

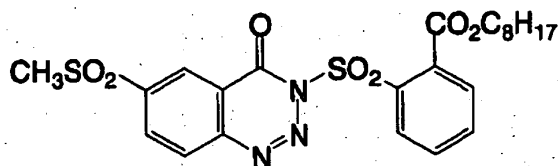
別途、上記フタル化ゼラチン水溶液62.7部にイオン交換水13.8部、Scraph AG-8 (50%) 日本精化 (株) 製) 0.41部添加し、更に上記より得られたジアゾ化合物 (C) の混合液 (III) (溶液) を添加し、ホモジナイザー (日本精機製作所 (株) 製) を用いて40℃の下で乳化分散した。得られた乳化液に水70部、ジエチレントリアミン0.26部を加え均一化し、40

℃下で攪拌しながら1.0時間カプセル化反応を行った後、60℃に温度を上げ2.0時間カプセル化反応を行った。この後、液温を40℃に下げた後、イオン交換樹脂アンバーライトIRA68（オルガノ（株）製）7.5部、アンバーライトIRC50（オルガノ（株）製）1.5部を加え、更に1時間攪拌した。その後、イオン交換樹脂を濾過して取り除き、5%のヒドロキノン水溶液0.21部を添加し攪拌した後、カプセル液の固形分濃度が20%になるように濃度調節しジアゾニウム塩化合物内包マイクロカプセル液（c）を得た。得られたマイクロカプセルの粒径は粒径測定（LA-700，堀場製作所（株）製で実施）の結果、メジアン径で $0.37 \pm 0.05 \mu\text{m}$ であった。

【0152】

【化33】

ジアゾ化合物（C）



【0153】

<カプラー化合物分散乳化液の調製>

(ii-1) カプラー化合物分散乳化液（d）の調製

酢酸エチル31.9部に、下記カプラー化合物（D）5.2部、トリフェニルグアニジン（保土ヶ谷化学（株）製）3.3部、4,4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール（商品名；ビスフェノールM（三井石油化学（株）製））20部、4-(2-エチル-1-ヘキシルオキシ)ベンゼンスルホン酸アミド（マナック（株）製）13.3部、4-n-ペンチルオキシベンゼンスルホン酸アミド（マナック（株）製）6.8部、3,3,3',3'-テトラメチル-5,5',6,6'-テトラ(1-プロピロキシ)-1,1'-スピロビスインダン（三協化学（株）製）1.6部、トリクレジルフォスフェート6.8部、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム/70%メタノール溶液（商品名バイオニンA-41-C，竹本油脂（株）製）4.2部を溶解し、混合液（IV）を

得た。

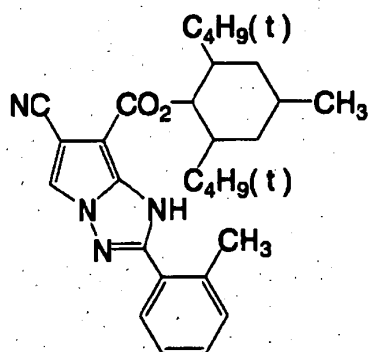
【0154】

別途アルカリ処理低イオンゼラチン（商品名；#750ゼラチン、新田ゼラチン（株）製）25.5部、1,2-ベンゾチアゾリン-3-オン（3.5%メタノール溶液、大東化学工業所（株）製）0.7286部、水酸化カルシウム0.153部、イオン交換水143.6部を混合し、50℃にて溶解し、乳化物作製用ゼラチン水溶液を得た。該乳化物作製用ゼラチン水溶液158.1部にイオン交換水137.5部を混合し、更に上記より得られたカプラー化合物の混合液（IV）を添加し、ホモジナイザー（日本精機製作所（株）製）を用いて乳化分散した。得られたカプラー化合物分散乳化物を減圧、加熱し、酢酸エチルを除去した後（固形分濃度が20%になるように濃度調節を行いカプラー化合物分散乳化液（d）を得た。

【0155】

【化34】

カプラー化合物（D）



【0156】

（ii-2）カプラー化合物分散乳化液（e）の調製

酢酸エチル37.3部に下記カプラー化合物（E）4.47部、トリフェニルグアニジン（保土ヶ谷化学（株）製）1.87部、4,4'-（m-フェニレンジイソプロピリデン）ジフェノール（商品名；ビスフェノールM（三井石油化学（株）製））4.39部、 α -トコフェロール1.4部、磷酸トリクレジル5.84部、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム／70%メタノール溶液（商品

名パイオニンA-41-C、竹本油脂(株)製) 1.63部を溶解し、混合液(V)を得た。

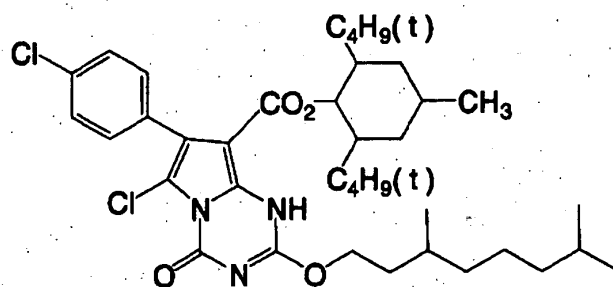
【0157】

別途アルカリ処理低イオンゼラチン(商品名; #750ゼラチン、新田ゼラチン(株)製) 25.5部、1,2-ベンゾチアゾリン-3-オン(3.5%メタノール溶液、大東化学工業所(株)製) 0.7286部、水酸化カルシウム0.153部、イオン交換水143.6部を混合し、50℃にて溶解し、乳化物作製用ゼラチン水溶液を得た。該乳化物作製用ゼラチン水溶液49.3部にイオン交換水45.5部を混合し、更に上記より得られたカプラー化合物の混合液(V)を添加し、ホモジナイザー(日本精機製作所(株)製)を用いて乳化分散した。得られたカプラー化合物分散乳化物を減圧、加熱し、酢酸エチルを除去した後、固形分濃度が20%になるように濃度調節を行いカプラー化合物分散乳化液(e)を得た。

【0158】

【化35】

カプラー化合物(E)



【0159】

(ii-3) カプラー化合物分散乳化液(f)の調製

酢酸エチル49部に下記カプラー化合物(F) 6.0部、下記亜鉛化合物(A) 6.0部、トリフェニルグアニジン(保土ヶ谷化学(株)製) 1.9部、2-エチルヘキサン酸亜鉛6.5部、磷酸トリクレジル5.0部、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム/70%メタノール溶液(商品名パイオニンA-41-C、竹本油脂(株)製) 0.8部を溶解し、混合液(VI)を得た。

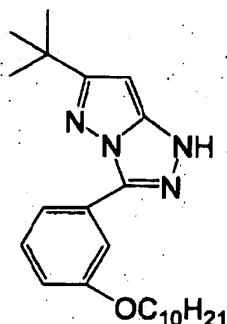
【0160】

別途アルカリ処理低イオンゼラチン（商品名；#750ゼラチン、新田ゼラチン（株）製）25.5部、1,2-ベンゾチアゾリン-3-オン（3.5%メタノール溶液、大東化学工業所（株）製）0.7286部、水酸化カルシウム0.153部、イオン交換水143.6部を混合し、50℃にて溶解し、乳化物作製用ゼラチン水溶液を得た。該乳化物作製用ゼラチン水溶液77部にイオン交換水104部を混合し、更に上記より得られたカプラー化合物の混合液（VI）を添加し、ホモジナイザー（日本精機製作所（株）製）を用いて40℃の下で乳化分散した。得られたカプラー化合物分散乳化物を減圧、加熱し、酢酸エチルを除去した後、固形分濃度が17.5%になるように濃度調節を行った。得られたカプラー化合物分散乳化液（f）の粒径は粒径測定（LA-700、堀場製作所（株）製で実施）の結果、メジアン径で $0.25 \pm 0.05 \mu\text{m}$ であった。

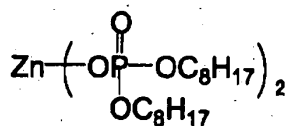
【0161】

【化36】

カプラー化合物（F）



亜鉛化合物（A）



【0162】

<感熱記録層用塗布液の調製>

(iii-1) 感熱記録層用塗布液（G）の作成

上記ジアゾニウム塩化合物内包マイクロカプセル液（a）および上記カプラー化合物分散乳化液（d）を、内包しているカプラー化合物／ジアゾニウム塩化合物のモル比が2／1になるように混合した。さらに、ポリスチレンスルホン酸（一部水酸化カリウム中和型）水溶液（5%）をカプセル液量10部に対し、0.

2部になるように混合し、感熱記録層用塗布液（G）を得た。

【0163】

（iii-2）感熱記録層用塗布液（H）の作成

上記ジアソニウム塩化合物内包マイクロカプセル液（b）および上記カプラー化合物分散乳化液（e）を、内包しているカプラー化合物／ジアソニウム塩化合物のモル比が3／1になるように混合した。さらに、ポリスチレンスルホン酸（一部水酸化カリウム中和型）水溶液（5％）をカプセル液量10部に対し0.1385部、水をカプセル液量10部に対して3.65部になるように混合し、感熱記録層用塗布液（H）を得た。

【0164】

（iii-3）感熱記録層用塗布液（I）の作成

上記ジアソニウム塩化合物内包マイクロカプセル液（c）および上記カプラー化合物分散乳化液（f）を、内包しているカプラー化合物／ジアソニウム塩化合物のモル比が3／1になるように混合した。さらに、水をカプセル液量10部に対して0.86部、4,4'-ビス（トリアジニルアミノ）スチルベン-2,2'-ジスルホン酸誘導体を含む蛍光増白剤（商品名；ケイコールBXNL（28％）、日本曹達（株）製）が0.166部になるように混合し、感熱記録層用塗布液（I）を得た。

【0165】

<中間層用塗布液の調製>

15％アルカリ処理低イオンゼラチン（商品名；＃750ゼラチン、新田ゼラチン（株）製）水溶液10.0部、4-〔（4-ノニルフェノキシ）-トリ（オキシエチレン）〕ブチルスルホン酸ナトリウム（三協化学（株）製）2.0％水溶液）0.05部、硼酸（4.0％水溶液）1.5部、ポリスチレンスルホン酸（一部水酸化カリウム中和型）水溶液（5％）0.19部、N,N'-エチレンビス（ビニルスルホニルアセトアミド）、N,N'-トリメチレンビス（ビニルスルホニルアセトアミド）、およびクエン酸ナトリウムの混合水溶液（4％）（和光純薬（株）製）4.53部、イオン交換水0.67部を混合し、中間層用塗布液とした。

【0166】

＜光透過率調整層用塗布液の調製＞

(iv-1) 紫外線吸収剤前駆体マイクロカプセル液の調製

酢酸エチル71部に紫外線吸収剤前駆体として[2-アリル-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-tert-オクチルフェニル]ベンゼンスルホナート14.5部、2,5-ビス(tert-オクチル)ハイドロキノン5.0部、磷酸トリクレジル1.9部、 α -メチルスチレンダイマー(商品名:MSD-100,三井化学(株)製)5.7部、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム/70%メタノール溶液(商品名パイオニンA-41-C,竹本油脂(株)製)0.45部を溶解し均一に溶解した。上記混合液にカプセル壁材としてキシリレンジイソシアネート/トリメチロールプロパン付加物(商品名;タケネートD110N(75質量%酢酸エチル溶液),武田薬品工業(株)製)54.7部を添加し、均一に攪拌し紫外線吸収剤前駆体混合液(VII)を得た。

【0167】

別途、イタコン酸変性ポリビニルアルコール(商品名:KL-318,クラレ(株)製)5.2部に30%磷酸水溶液8.9部、イオン交換水532.6部を混合し、紫外線吸収剤前駆体マイクロカプセル液用PVA水溶液を作製した。

上記紫外線吸収剤前駆体マイクロカプセル液用PVA水溶液516.06部に上記紫外線吸収剤前駆体混合液(VII)を添加し、ホモジナイザー(日本精機製作所(株)製)を用いて20℃の下で乳化分散した。得られた乳化液にイオン交換水254.1部を加え均一化した後、40℃下で攪拌しながら3時間カプセル化反応を行った。この後、イオン交換樹脂アンバーライトMB-3(オルガノ(株)製)94.3部を加え、更に1時間攪拌した。その後、イオン交換樹脂を濾過して取り除きカプセル液の固形分濃度が13.5%になるように濃度調節した。得られたマイクロカプセルの粒径は0.30 μ mであった。このカプセル液85.9.1部にカルボキシ変性スチレンブタジエンラテックス(商品名:SN-307,(48%水溶液),住友ノーガタック(株)製)2.416部、イオン交換水39.5部を混合し、紫外線吸収剤前駆体マイクロカプセル液を得た。

【0168】

(iv-2) 光透過率調整層用塗布液の調製

上記紫外線吸収剤前駆体マイクロカプセル液1000部、N-(パーフルオロ-1-オクタンスルホニル)-N-プロピルアミノ酢酸カリウム塩(商品名:メガファックF-120, 大日本インキ化学工業(株))(5%水溶液)5.2部、4%水酸化ナトリウム水溶液7.75部、4-((4-ノニルフェノキシ)-トリオキシエチレン)ブチルスルホン酸ナトリウム2.0%水溶液(三協化学(株)製)73.39部を混合し、光透過率調整層用塗布液を得た。

【0169】

<保護層用塗布液の調製>

(v-1) 保護層用ポリビニルアルコール溶液の調製

ビニルアルコール-アルキルビニルエーテル共重合体(商品名:EP-130, 電気化学工業(株)製)160部、アルキルスルホン酸ナトリウムとポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸エステルとの混合液(商品名:ネオスコアCM-57(54%水溶液), 東邦化学工業(株)製)8.74部、イオン交換水3832部を混合し、90℃のもとで1時間溶解し均一な保護層用ポリビニルアルコール溶液を得た。

【0170】

(v-2) 保護層用顔料分散液の調製

硫酸バリウム(商品名:BF-21F, 硫酸バリウム含有量93%以上, 堺化学工業(株)製)8部に陰イオン性特殊ポリカルボン酸型高分子活性剤(商品名:ポイズ532A(40%水溶液), 花王(株)製)0.2部、イオン交換水11.8部を混合し、ダイノミルにて分散して保護層用顔料分散液を調製した。この分散液は粒径測定(LA-910, 堀場製作所(株)製で実施)の結果、メジアン径で0.30 μ m以下であった。

【0171】

(v-3) 保護層用マット剤分散液の調製

小麦澱粉(商品名:小麦澱粉S, 新進食料工業(株)製)220部に1-2ベンズイソチアゾリン3オンの水分散物(商品名:PROXEL B, D, I, C, I(株)製)3.81部、イオン交換水1976.19部を混合し、均一に分

散し、保護層用マット剤分散液を得た。

【0172】

(v-4) 保護層用塗布ブレンド液の調製

上記保護層用ポリビニルアルコール溶液1000部にN-(パーフルオロ-1-オクタンスルホニル)-N-プロピルアミノ酢酸カリウム塩(商品名:メガファックF-120, 大日本インキ化学工業(株))(5%水溶液)40部、4-{(4-ノニルフェノキシ)-トリオキシエチレン}ブチルスルホン酸ナトリウム2.0質量%水溶液(三協化学(株)製)50部、上記保護層用顔料分散液49.87部、上記保護層用マット剤分散液16.65部、ステアリン酸亜鉛分散液(商品名:ハイドリンF115, 20.5%水溶液, 中京油脂(株)製)を均一に混合し保護層用塗布ブレンド液を得た。

【0173】

<各感熱記録層用塗布液の塗布>

上記下塗り層の上に、下から、上記感熱記録層用塗布液(I)、上記中間層用塗布液、上記感熱記録層用塗布液(H)、上記中間層用塗布液、上記感熱記録層用塗布液(G)、上記光透過率調整層用塗布液、上記保護層用塗布液の順に7層同時に連続塗布し、30℃湿度30%、および40℃湿度30%の条件で連続に乾燥して多色感熱記録材料を得た。

【0174】

この際上記感熱記録層用塗布液(I)の塗布量は液中に含まれるジアゾニウム塩化合物(C)の塗布量が固形分塗布量で 0.42 mmol/m^2 となるように、同様に上記感熱記録層用塗布液(H)の塗布量は液中に含まれるジアゾニウム塩化合物(B)の塗布量が固形分塗布量で 0.40 mmol/m^2 となるように、同様に上記感熱記録層用塗布液(G)の塗布量は液中に含まれるジアゾニウム塩化合物(A)の塗布量が固形分塗布量で 0.30 mmol/m^2 となるように塗布を行った。

また、上記中間層用塗布液は固形分塗布量がそれぞれ 3.25 g/m^2 、上記上記光透過率調整層用塗布液は固形分塗布量が 2.35 g/m^2 、保護層は固形分塗布量が 1.39 g/m^2 となるように塗布を行った。

【0175】

(評価)

1. 熱記録

得られた記録材料を発光中心波長420nm、出力40Wの紫外線ランプ下に10秒照射し、更に発光中心波長365nm、出力40Wの紫外線ランプ下に15秒照射した。その後、京セラ製サーマルヘッドKST型を用い単位体積あたりの記録エネルギーが80～120mJ/mm²となるようにサーマルヘッドに対する印画電力、パルス巾を決め、該感熱記録材料を印画した。得られた画像はイエローを呈した。

【0176】

2. 耐光性評価

熱記録されたサンプルを光照射装置「WEATHOMETER CI65」(アトラスエレクトリックデバイス社製)を用い、光照射波長420nm、光照射エネルギー0.9W/m²にて48, 96時間光照射したときの画像濃度1.1の残存率を測定した。結果を表1に示す。

【0177】

[実施例2～6、比較例1～3]

実施例1においてカプラー化合物(F)、亜鉛化合物(A)の代わりに、下記表1に記載のものをそれぞれ用いて、実施例1と同様に実施例2～6、比較例1～3のサンプルを作製し評価した。結果を表1に示す。

【0178】

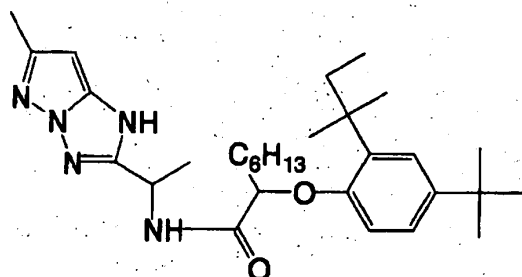
【表1】

	カプラー化合物	亜鉛化合物	耐光性	
			48hr	96hr
実施例1	(F)	(A)	91%	76%
実施例2	(F)	(B)	92%	70%
実施例3	(G)	(B)	91%	76%
実施例4	(H)	(B)	91%	84%
比較例1	(F)	なし	65%	58%
比較例2	(G)	なし	63%	50%
比較例3	(H)	なし	60%	51%

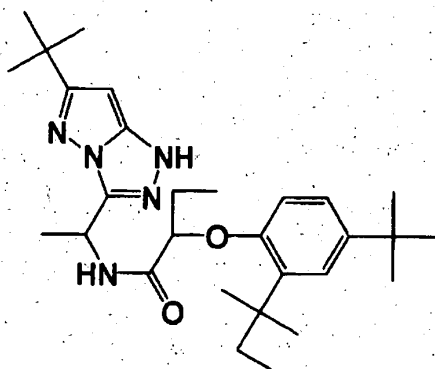
【0179】

【化37】

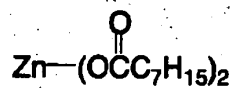
カプラー化合物 (G)



カプラー化合物 (H)



亜鉛化合物 (B)



【0180】

以上の結果より、感熱記録材料の感熱記録層に一般式(1)～(3)で表される化合物を含有することで、本発明の感熱記録材料は耐光性が高く、画像保存性に優れていることが分かった。

【0181】

【発明の効果】

本発明の感熱記録材料は、特定のジアゾ化合物およびカプラー化合物を用いる

- ・ ため十分高い発色濃度が得られ、かつ上記ジアゾ化合物が非定着型のものであるため、耐光性に優れ、広範な波長領域の光に曝された場合や高温環境下でも地肌カブリがなく、画像保存性に優れている。また、本発明の記録材料は、一般式（3）で表される化合物を含有することで画像の耐光性を更に向上させることができる。

【書類名】 要約書

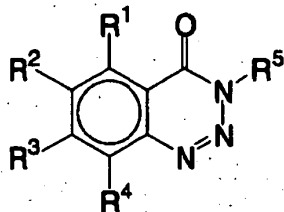
【要約】

【課題】 広範な波長領域の光に曝された場合や高温環境下でも地肌カブリがなく、画像保存性、耐光性に優れた感熱記録材料を提供する。

【解決手段】 支持体上に、感熱記録層を有する感熱記録材料であって、前記感熱記録層は、下記一般式（１）で表される化合物と、下記一般式（２）で表される化合物と、下記一般式（３）で表される化合物と、を含有することを特徴とする感熱記録材料。

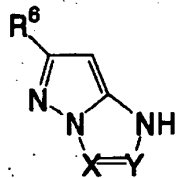
【化１】

一般式（１）



【化２】

一般式（２）



【化３】

一般式（３）



【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名 富士写真フイルム株式会社